

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN  
TE AMSTERDAM

---

PROCEEDINGS

VOLUME XXXIV

No. 3

President: F. A. F. C. WENT

Secretary: B. BROUWER

---

CONTENTS

- J. W. LANGELAAN: "Über den Einfluss des Sympathicus auf die Bewegung des Frosches", p. 315.
- W. J. DE HAAS and C. J. GORTER: "The anomalous magnetic properties of the anhydrous chloride of copper and of the anhydrous sulphate of copper at low temperatures; the field-dependency of paramagnetism", p. 317.
- W. J. DE HAAS and H. BREMMER: "Conduction of heat of lead and tin at low temperatures", p. 325.
- L. S. ORNSTEIN und S. SAMBURSKY: "Multiplättintensität und Bogentemperatur", p. 339.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS: "Osmosis in systems in which also liquids with constant composition", III, p. 341.
- J. J. VAN LAAR: "Betrachtungen über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von  $a$  und  $b$  mit  $T$  und  $v$ . (A. Wasserstoff)", II, p. 348.
- R. WEITZENBÖCK: "Das Typenproblem und der Adjunktionssatz in der Invariantentheorie linearer Gruppen", p. 361.
- J. G. VAN DER CORPUT: "Ueber Systeme von linear-homogenen Gleichungen und Ungleichungen", p. 368.
- J. G. VAN DER CORPUT: "Ueber Diophantische Systeme von linear-homogenen Gleichungen und Ungleichungen", p. 372.
- G. VAN RIJNBEEK: "Experimental isolation of myotomes (rhizomers) by means of the method of "remaining motricity", p. 383.
- H. BREMEKAMP: "Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre du type elliptique", (Communicated by Prof. J. C. KLUYVER), p. 390.
- W. HUREWICZ: "Dimensionstheorie und Cartesische Räume", (Communicated bij Prof. L. E. J. BROUWER), p. 399.
- M. J. BELINFANTE: "Die Hardy-Littlewoodsche Umkehrung des Abelschen Stetigkeitssatzes in der intuitionistischen Mathematik", (Communicated by Prof. L. E. J. BROUWER), p. 401.

- H. W. TURNBULL: "On the Fundamental Theorems of Invariant-theory for the Unitary Group", (Communicated by Prof. R. WEITZENBÖCK), p. 413.
- P. KOETS: "Wateradsorption on silicagel", (Communicated by Prof. H. R. KRUYT), p. 420.
- J. G. RUTGERS: "Sur quelques intégrales définies se rattachant aux fonctions de BESSEL. III", (Communicated by Prof. JAN DE VRIES), p. 427.
- A. SMITS, E. L. SWART, P. BRUIN und W. M. MAZEE: "Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts", II, (Communicated by Prof. P. ZEEMAN), p. 438.
- A. VAN ROSSEM and H. W. TALEN: „Note on Atmospheric Cracks in elongated Rubber“, (Communicated by Prof. G. VAN ITERSON JR.), p. 450. (With one plate).
- F. H. QUIX en L. U. H. C. WERNDLY: „Wiskundige analyse der bewegingen van een schip op de zeegolven“, (Communicated by Prof. A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH), p. 454.
- B. SJOLLEMA: "Über Nitratbildung aus Aminosäuren", (Communicated by Prof. H. J. JORDAN), p. 468.
- E. GORTER, F. GREDEL and W. A. SEEDER: "On saponin-hemolysis", (Communicated by Prof. P. EHRENFEST), p. 471.
- A. N. J. HEYN: "Further Experiments on the Mechanism of Growth", (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 474.
- J. H. F. UMBGROVE: "Note on "Negroheads" (coral boulders) in the East Indian Archipelago", (Communicated by Prof. G. A. F. MOLENGRAAFF), p. 485.
- C. H. EDELMAN: "On the recognition of volcanic material in sedimentary rocks by means of heavy mineral investigation", (Communicated by Prof. H. A. BROUWER), p. 488.
-

**Physiology. — Über den Einfluss des Sympathicus auf die Bewegung des Frosches.** Von J. W. LANGELAAN.

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Durchschneidet man beim Frosche an der rechten Seite die rami communicantes, die den Grenzstrang des Sympathicus mit dem plexus lumbosacralis verbinden, so zieht dies den Verlust des plastischen Tonus in den Muskeln des Hinterbeins nach sich. Hierdurch sind die Muskeln etwas schlaffer und etwas länger als die entsprechenden Muskeln der normalen linken Seite. Tritt nun unter Einfluss eines Impuls, der gleichzeitig das rechte und das linke Bein trifft, eine Muskelkontraktion ein, so findet die Zunahme der Muskelspannung an der rechten Seite etwas später statt, und auch die Verkürzung beginnt etwas später. Dadurch entsteht beim Beginn der Bewegung eine geringe Verzögerung von rechts gegenüber links. Aus dem gleichen Grunde findet sich diese Erscheinung auch beim Ende der Bewegung. Da diese Verzögerung grösser ist als die zu Anfang der Bewegung, kann sie auch leicht unmittelbar beobachtet werden.

Die Schläffigkeit der Muskeln des rechten Hinterbeins äussert sich auch während des Sprunges in dem Augenblick, da das Tier frei in der Luft schwebt. In dieser Bewegungsperiode sieht man das rechte Hinterbein etwas mehr herabhängen als das linke. Das ist die gleiche Erscheinung, die man beobachtet, wenn der Frosch ruhig im Wasser schwebt<sup>1)</sup>. Ferner sieht man in dem Augenblick, da die Streckung der Hinterbeine ihren Höhepunkt erreicht, dass das rechte Hinterbein im Vergleich zum linken etwas überstreckt ist. Ferner kann man beobachten, dass das rechte Hinterbein im Moment, in dem sich die Geschwindigkeit der Bewegung ihrem Maximum nähert, seitwärts fortgeschleudert wird, während das linke Bein in diesem Augenblick eine gleichmässige Bewegung ausführt.

Die Verzögerung gegen Ende der Bewegung bewirkt, dass das rechte Hinterbein in dem Augenblick, in dem das Tier den Boden wieder erreicht, weniger zusammengefaltet ist als das linke. Diese falsche Stellung wird im Anschluss an die Bewegung sofort korrigiert.

Eine Durchschneidung der sympathischen Nerven auf ihrem Weg zu den Muskeln bewirkt deshalb Hypotonie der Muskeln im Ruhezustand, Dysmetrie der Bewegung während des Sprunges, Korrektur der anomalen Stellung des Hinterbeins sofort nach der Bewegung, während die Kontraktionsfähigkeit der Muskeln ungestört ist. Dieser Erscheinungskomplex tritt auch dann auf, wenn der Einfluss des Cerebellum aufs Muskelgewebe

<sup>1)</sup> BRAIN, Bd. 45, S. 434, 1922, Fig 3.



fortfällt. Auf Grund dieser beiden Tatsachen halte ich es — in Übereinstimmung mit CAMIS <sup>1)</sup> und KURÉ <sup>2)</sup> — für wahrscheinlich, dass unter normalen Verhältnissen Impulse aus dem Cerebellum die Muskeln auf dem Wege über die sympathischen Nerven erreichen. Soweit es die hier umschriebenen Funktionen betrifft, gehört das Cerebellum zum sympathischen System. Die Begriffe: plastischer Tonus, sympathischer Tonus und cerebellärer Tonus sind wahrscheinlich identisch, da sie die gleiche Funktion umschreiben.

Der Verlust des plastischen Tonus nach Durchschneidung der rami communicantes des Grenzstrangs des Sympathicus mit dem plexus lumbosacralis ist beim Frosch eine bleibende Erscheinung, denn ein Jahr nach der Nervendurchschneidung hat noch keine Wiederherstellung der Funktion stattgefunden <sup>3)</sup>.

Erscheinungen, die auf eine parasymphatische Innervation der Muskelfasern weisen, konnte ich nicht beobachten; ich halte es daher für wahrscheinlich, dass die parasymphatischen Nervenfasern nicht die Muskeln, sondern nur die Blutgefäße der Muskeln innervieren.

---

<sup>1)</sup> CAMIS, M. Pfl. Arch. Bd. 197, S. 441, 1922.

<sup>2)</sup> KURÉ, K. Ztschr. f. d. ges. exp. Med. Bd. 38, 302, 1923 und 45, 310, 1925.

<sup>3)</sup> Das Gleiche gilt auch für die Katze.



**Physics.** — *The anomalous magnetic properties of the anhydrous chloride of copper and of the anhydrous sulphate of copper at low temperatures; the field-dependency of paramagnetism.* By W. J. DE HAAS and C. J. GORTER. (Communication N<sup>o</sup>. 215a from the Physical Laboratory Leyden.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

§ 1. *Introduction.* This investigation may be regarded as the completion of earlier experiments made in this laboratory on the magnetic properties of the anhydrous chlorides and sulphates of the Fe group at low temperatures <sup>1)</sup>).

It also forms part of our series of measurements on ions with one magnetic electron <sup>2)</sup>).

§ 2. *Material.* Dr. C. GROENEVELD kindly prepared for us the anhydrous chloride, starting from the crystallized cupricsulphate "zur Analyse" from KAHLBAUM, the magnetic properties of which have been investigated by us before <sup>3)</sup>). The anhydrous chloride was obtained by double decomposition with BaCl<sub>2</sub> and heating of the CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O so obtained to a constant weight, a voluminal analysis of this salt for copper was made afterwards.

The anhydrous sulphate was obtained by heating crystallized sulphate of copper for some hours at about 250° C. in vacuo. Measurements were made with three samples of the sulphate.

Sample I was made into a rod, like those used in earlier measurements, of about 8 cm length. Sample II had a length of about 7 mm only to make measurements at the maximum of  $H \frac{dH}{dx}$  possible. These were prepared separately from crystallized sulphate of copper from KAHLBAUM "zur Analyse, mit Garantieschein". As a control a sample III was still made from the crystallized sulphate of copper "zur Analyse" from MERCK. This was also in the form of a rod of ca 8 cm long.

<sup>1)</sup> H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, Comm. Leiden 129b, These Proc. 15, 322, 1912.

L. C. JACKSON, Proc. Roy. Soc. Phil. Trans. A 224, 1, 1923, Comm. Leiden 163.

H. R. WOLTJER, Comm. Leiden 173b.

H. R. WOLTJER and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden 173c.

H. R. WOLTJER and E. C. WIERSMA, Comm. Leiden 201a, These Proc. 32, 735, 1929.

<sup>2)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, Comm. Leiden 210c, These Proc. 33, 949, 1930.

W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, Comm. Leiden 210d, These Proc. 33, 1101, 1930,

<sup>3)</sup> W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, l.c.

The salts being very hygroscopic, the tubes were filled with the crystal powders in an atmosphere of dry carbon dioxide. Then, as usual, the tubes were evacuated; filled with dry helium and sealed off.

§ 3. *Method and results for  $\text{CuCl}_2$ .* At the room temperature and the lower temperatures the measurements with  $\text{CuCl}_2$  were made in the way described already in a previous paper. The susceptibility was also measured at the boiling point of water, as the measurements at the higher temperatures had rendered it dubious whether here too, as generally, the law  $\chi' (T - \theta) = C$  was valid.

For different reasons this could not well be done in the ordinary glass and so a simple apparatus was constructed, consisting of a copper tube. This tube was placed in a vessel just fitting between the pole pieces of the magnet and filled with water boiling under atmospheric pressure. The vessel was furnished with a condenser and absolutely separated from the cap of the cryostat; the vessel was heated electrically. In the copper tube the sample could freely move in the air.

The exchange of heat with the surrounding air was reduced with the aid of screens in the upper part (made of German silver), of the tube.

With a mercury thermometer suspended in the same way before and after the measurements as during the measurement with the sample, we found, that within the copper tube the temperature of the air was equal to that of the boiling water.

Without alterations this simple method might also be applicable for other temperatures e.g. with the aid of the higher boiling points of organic liquids.

We used the apparatus also for one measurement at room temperature.

In fig. 1, where  $1/\chi'$  has been plotted against  $T$  both measurements have been indicated with a small square.

$\chi'$  has been corrected for the diamagnetism of the anion. It is found indeed, that at the higher temperatures the change of the susceptibility cannot be represented by a linear law. If we draw a straight line approximately through the points for the highest temperatures, we find:

$\chi' (T + 93.0) = 37.3$ , which would correspond to a magneton number of 9.97 W.M.

To these numbers which evidently represent the change of the susceptibility very roughly only, no value whatever may be ascribed.

ISHIWARA<sup>1)</sup> found for room temperature  $\chi = 9.10 \cdot 10^{-6}$ . At lower temperatures his curve differs from ours in this sense, that the susceptibilities as determined by us are the smaller ones. As the susceptibilities are so small, small quantities of strongly paramagnetic impurities may have great influence already at lower temperatures.

<sup>1)</sup> T. ISHIWARA, Tok. Imp. Univ. III, 303, 1914.



## Results:

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' T \cdot 10^4$	$\chi' (T + 93.0) 10^4$
373.3	7.67	7.97	12.55	29.75	37.16
287.0	9.59	9.89	10.11	28.38	37.58
289.0	9.51	9.81	10.19	28.35	37.47
249.8	10.59	10.89	9.18	27.20	37.33
246.4	10.70	11.00	9.09	27.10	37.33
203.3	12.24	12.54	7.97	25.49	37.16
170.0	13.49	13.79	7.252	23.44	36.27
136.3	15.07	15.37	6.506	20.95	35.24
77.52	17.33	17.63	5.672	13.67	30.06
69.25	17.61	17.91	5.583	12.40	29.06
64.19	17.48	17.78	5.642	11.41	27.95
20.43	13.63	13.93	7.179	2.846	15.80
17.21	13.20	13.51	7.402	2.325	14.89
14.42	13.07	13.37	7.479	1.928	14.36

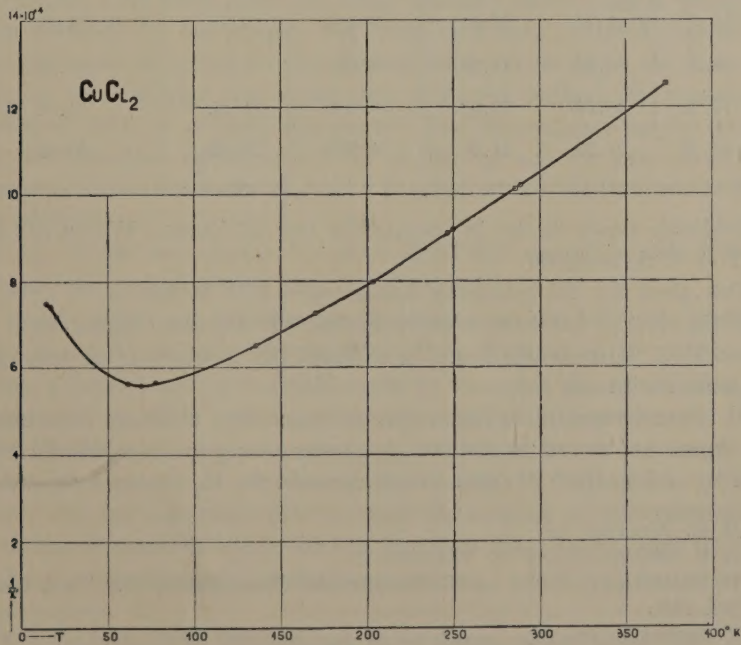


Fig. 1.



§ 4. *Discussion of the results for  $\text{CuCl}_2$ .* It is evident, that the magnetic behaviour of  $\text{CuCl}_2$  is quite different from that of most other anhydrous chlorides of the Fe-group:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  <sup>1)</sup> ( $\text{MnCl}_2$  was not measured in a purely anhydrous state <sup>2)</sup>), but seems to follow the law of CURIE—WEISS with  $\theta = 1.9^\circ$ ), which showed a positive  $\theta$  and a dependence on the field in the hydrogen region.

The susceptibility has a maximum in the nitrogen region and shows a tendency to become independent of the temperature in the hydrogen region. A similar phenomenon had been observed already for  $\text{FeSO}_4$  and also for  $\text{NiSO}_4$ , the maximum of  $\chi$  lying here between the nitrogen and hydrogen temperature.

§ 5. *Method and results for  $\text{CuSO}_4$ .* Sample I, prepared from the crystallized  $\text{CuSO}_4$ , was simply measured by the rod method. Results:

$T$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi' \cdot 10^6$	$1/\chi' \cdot 10^{-4}$	$\chi' T \cdot 10^4$	$\chi' (T + 77.5) \cdot 10^4$
289.0	8.29	8.50	11.76	24.57	31.15
249.3	9.25	9.46	10.57	23.58	30.92
227.6	9.98	10.19	9.81	23.19	31.09
203.2	10.81	11.02	9.07	22.39	30.93
169.8	12.40	12.61	7.930	21.41	31.18
136.3	14.32	14.53	6.882	19.80	31.07
77.53	19.81	20.02	4.995	15.52	31.04
64.48	21.59	21.80	4.587	14.06	30.95

Evidently down to the  $\text{N}_2$  region the law of CURIE—WEISS is valid:  $\chi' (T + 77.5) = 31.05$ .

This gives for the magneton number  $p = 9.91$  W.M.

In fig. II  $1/\chi'$  has been plotted against the absolute temperature. For  $T = 294^\circ.2$  ISHIWARA <sup>3)</sup> found  $\chi' = 8.26 \cdot 10^{-6}$ , which is in very good agreement with our value.

At lower temperatures his results are somewhat different from ours in this sense, that our measurements give lower susceptibilities. Mlle FEYTIS <sup>4)</sup> found  $\chi = 8.6 \cdot 10^{-6}$  at room temperature. In the  $\text{H}_2$  region a dependence

<sup>1)</sup> H. R. WOLTJER, l.c.

H. R. WOLTJER and E. C. WIERSMA, l.c.

<sup>2)</sup> H. KAMERLINGH ONNES and E. OOSTERHUIS, Comm. Leiden 129b, These Proc. 15, 322, 1912.

<sup>3)</sup> T. ISHIWARA, l.c.

<sup>4)</sup> Mlle FEYTIS, C. R., 152, 708.

on the field was observed, so that here the susceptibility could not be determined by the rod method.

Therefore we used the small sample II, which was placed at the maximum of  $H \frac{dH}{dx}$ , where as usual we determined the force acting on it.

The small WEISS magnet used was calibrated topographically with great care by the aid of a little solenoid, originally used for the calibration of one of the large magnets in this laboratory.

The results were :

$H \cdot 10^{-3}$	$T = 20.40$ $\chi' \cdot 10^{-6}$	$T = 18.04$ $\chi' \cdot 10^{-6}$	$T = 16.65$ $\chi' \cdot 10^{-6}$	$T = 14.20$ $\chi' \cdot 10^{-6}$
10.00	41.6 <sup>9</sup>	41.9 <sup>9</sup>	42.1 <sup>4</sup>	42.6 <sup>7</sup>
9.12	42.0 <sup>9</sup>	42.4 <sup>7</sup>	42.6 <sup>2</sup>	43.1 <sup>4</sup>
7.85	42.2 <sup>6</sup>	42.6 <sup>8</sup>	42.8 <sup>1</sup>	43.3 <sup>4</sup>
6.04	42.4 <sup>4</sup>	43.0 <sup>1</sup>	43.1 <sup>0</sup>	43.5 <sup>8</sup>
4.06	43.1 <sup>6</sup>	43.8 <sup>1</sup>	43.8 <sup>1</sup>	44.8 <sup>7</sup>
2.43	44.1	46.0	45.0	44.9

In column I we have given the mean intensity of the field in the small region occupied by the sample. We have used here  $\chi' \cdot 10^{-6}$  that is the measured value corrected for the diamagnetism of the anion. As here the forces are much weaker than in the case of the rod method, the measurements are accurate to no more than about 1 %. The accuracy for the lowest field intensity does not exceed 2 %, so that we are not sure about the occurrence of the maximum of  $\chi'$  as a function of the temperature, at that field strength.

In fig. 2 the two points for  $H = 10.00$  KG and  $H = 4.06$  KG at hydrogen temperatures have been indicated.

In order to find out, whether the dependence on the field may perhaps be due to small quantities of impurities in the KAHLBAUM-salt and to see whether a dependence on the field could be observed, already at nitrogen temperatures we made measurements with sample III from MERCK.

The results were in good agreement with those found for sample I ; only the dependence on the temperature in the  $H_2$  region was a little greater. It is not impossible that the small dependence on the temperature may be due to traces of impurities and that here the  $\chi'$  for the pure  $\text{CuSO}_4$  may be quite independent of the temperature.

<sup>1)</sup> W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA and W. H. CAPEL, Comm. Leiden 201b, These Proc. 32, 739, 1929.

In the  $N_2$  region  $\chi'$  was quite independent of the field.

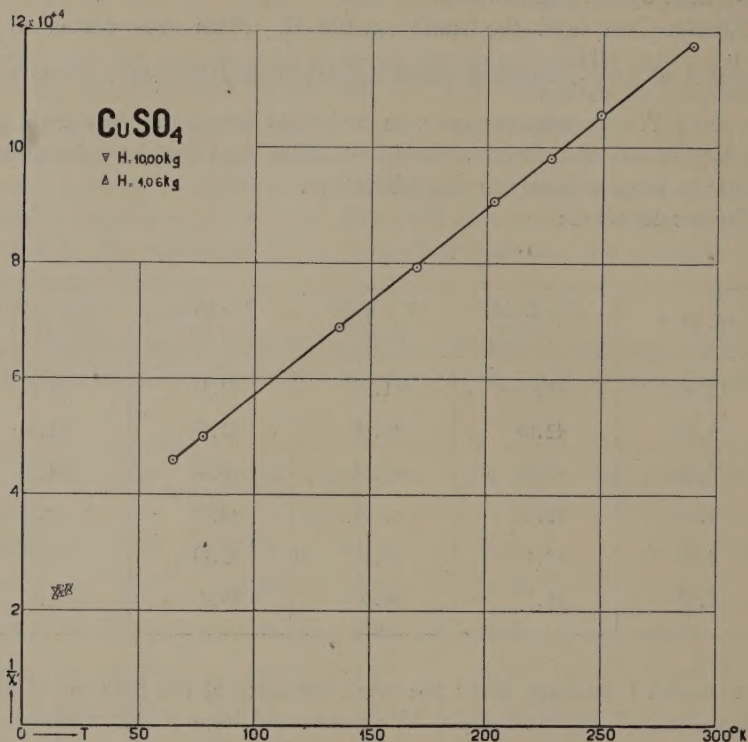


Fig. 2.

§ 6. *Discussion of the results for CuSO<sub>4</sub>; the dependence on the field of paramagnetism.* The phenomenon, that for some paramagnetic substances at low temperatures the susceptibility depends on the temperature, was discovered in this laboratory by H. R. WOLTJER for CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> and CrCl<sub>3</sub> <sup>1)</sup>. At higher temperatures all these substances followed the law of CURIE—WEISS:  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$  with positive  $\theta$ 's and, according to the ideas of WEISS on ferromagnetism, we might expect ferromagnetic properties below this apparent "CURIE point".

In fact  $\chi$  was found to become dependent on the field, but in the case of CrCl<sub>3</sub> only the susceptibility proved to decrease for higher field intensities namely to show signs of saturation.

For NiCl<sub>2</sub> and CoCl<sub>2</sub> however the susceptibility increased with the field. And from measurements with FeCl<sub>2</sub> <sup>3)</sup>, in which not the susceptib-

<sup>1)</sup> H. R. WOLTJER, l.c.

<sup>2)</sup> P. WEISS et G. FOEX, Le magnetisme, p. 66.

H. KAMERLINGH ONNES, Congres Solvay 1921, Comm. Leiden 44a.

<sup>3)</sup> H. R. WOLTJER and E. C. WIERSMA, l.c.



ility but only the force exerted on a long rod of the substance was measured, we may conclude, that the susceptibility first increases and afterwards decreases again with increasing field intensity.

Evidently we have here to do with a combination of two phenomena; one of which is observed for  $\text{CrCl}_2$  and  $\text{NiCl}_3$  while the other is manifest for  $\text{CrCl}_3$ . The maximum of  $\chi$  as a function of  $H$  was also found to vary with the temperature. Hysteresis could never be detected.

The paramagnetism dependent on the field proved to be always practically independent of the temperature. For  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2$  a weak variation inversely with the temperature was found, so that for constant field intensity  $\chi$  must somewhere have a maximum.

We get the impression, that the weak temperature dependence is only a secondary phenomenon, sometimes perhaps due to impurities, and that the independence of the temperature is intimately connected with the dependence on the field.

The principal interest of our recent results lies especially in the fact, that the field dependence is not restricted to salts with positive  $\theta$ 's.

Thus the simple analogy between the  $\theta$ 's of paramagnetism and ferromagnetism, as required by the law of WEISS, is still further disturbed.

It is in the line of modern theory of magnetism to assume, that the independence of  $\chi$  from the temperature found for several salts (sometimes associated with a dependency on the field) is caused by the total removal of the double degeneration of the lowest terms of the ions in question. A non-degenerated term cannot be split up in an external magnetic field: it can only undergo a shift, in first approximation proportional with the square of the field intensity (quadratic ZEEMAN-effect). This will give rise to a paramagnetism, which will be independent of the temperature, in contrast with the ordinary paramagnetism, which is due to a BOLTZMANN distribution over the different levels produced by a ZEEMAN decomposition. Probably the cause of the removal of the degeneration is the homopolar reciprocal action between the ions and their neighbours<sup>1</sup>).

According to our previous considerations the high positive or negative  $\theta$ 's which until now are always associated with the temperature-independent paramagnetism, may, perhaps, be indications of great decompositions of the fundamental terms<sup>2</sup>).

The phenomenon of the dependence on the field shown by some anhydrous salts or, in our way of reasoning, the non-quadratic character of the secondary ZEEMAN-effect might be ascribed either to other terms at a distance small compared with  $kT$  of the fundamental term, which might give rise to phenomena analogous with the PASCHEN—BACK-effect, or to

<sup>1</sup>) H. A. KRAMERS (These Proc. 33 959, 1930), has proved that electric fields can only then cancel the double degeneration of the energy terms of a system of nuclei and electrons, when the number of the electrons is even.

<sup>2</sup>) W. J. DE HAAS and C. J. GORTER, Comm. Leyden 208c, These Proc. 33, 676, 1930.

the reciprocal actions between the magnetic vectors of the different ions which would point to an analogy with ferromagnetism.

§ 7. *Summary.* The susceptibility of  $\text{CuCl}_2$  was measured between  $373^{\circ}.3$  K and  $14^{\circ}.42$  K. At higher temperatures this salt does not follow the law of CURIE—WEISS. At lower temperatures we found a maximum of the susceptibility as a function of the temperature.

The susceptibility of  $\text{CuSO}_4$  was measured between  $289^{\circ}$  K and  $14^{\circ}.20$ . Down to the  $\text{N}_2$  region the susceptibility was independent of the field and followed the law of CURIE—WEISS with  $\theta = -77.5$  and  $p = 8.91$  W.M.

In the  $\text{H}_2$  region we observed a dependence on the field in the sense of saturation together with a very weak dependence on the temperature.

So evidently a dependence of the field can also exist for substances with negative  $\theta$ , in contradiction with what we might expect according to the theory of WEISS.

The possible cause of these phenomena was discussed and we expressed the supposition, that we have always to do with non-degenerated fundamental terms, when at low temperatures  $\chi$  is independent of the temperature.

---

**Physics.** — *Conduction of heat of lead and tin at low temperatures.*

By W. J. DE HAAS and H. BREMMER. (Communication N<sup>o</sup>. 214d from the Physical Laboratory Leyden.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

§ 1. *Introduction and method.* We used a method, in which we sent a current of electrical energy of definite intensity through a rod of the metal to be investigated. When the conditions had become stationary the temperatures were measured at the extremities of the rod. A short description of the method has been given already in these Proc. 34, p. 75 ; Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 214a.

A more detailed one may follow here.

The apparatus is shown in fig. 1 ; it consisted of a brass vessel ( $V$ ), which could be evacuated through a German silver tube ( $t$ ) to a pressure of  $10^{-5}$  mm mercury or less. In the vessel the bulb ( $R$ ) of a gasthermometer was suspended by the German silver capillary tube ( $c$ ), which at the same time formed the connexion between the bulb and the manometer outside the cryostat. Both the gasthermometer bulb and the brass vessel had copper bottoms ( $b$  and  $f$ ); in both a small opening was made, so that the rod ( $w$ ) could be soldered to the gasthermometer body and to the vessel ( $V$ ). The bulb of the gasthermometer was surrounded by a hollow brass cylinder ( $k$ ), closely fitted to the bottom of the thermometerbulb by means of three screws ( $n$ ). On this cylinder a constantin wire of about 300  $\Omega$  resistance was wound, so that by a current sent through it a known quantity of electrical energy could be supplied to the upper end of the rod ; the current was conducted to this heating wire by copper wires ( $Cu$ ) of 60 cm length ; one of these was fixed at ( $q$ ) to the wall of ( $V$ ). The other one extended from the tube at ( $p$ ), being isolated in this way that a piece of platinum wire was melted into a glass jacket ( $g$ ) which was connected again with ( $V$ ) by a platinum ring ( $r$ ).

During the measurements the lower extremity of the rod ( $w$ ) had the temperature of ( $f$ ), viz. the temperature  $T_0$  of the liquid in the cryostat, which was determined by means of a platinum resistance thermometer immersed in the liquid. During the measurements in helium however this temperature was derived from the vapour pressure. The temperature  $T_1$  of the upper end of ( $w$ ) could be derived from the pressure in the gasthermometer as the energy current  $i$ , which reached this extremity through ( $b$ ), could not give rise to a difference in temperature in the copper bottom



great enough to diminish the accuracy. For this determination of  $T$ , we used a gasthermometer and no thermo-elements or resistance thermometers

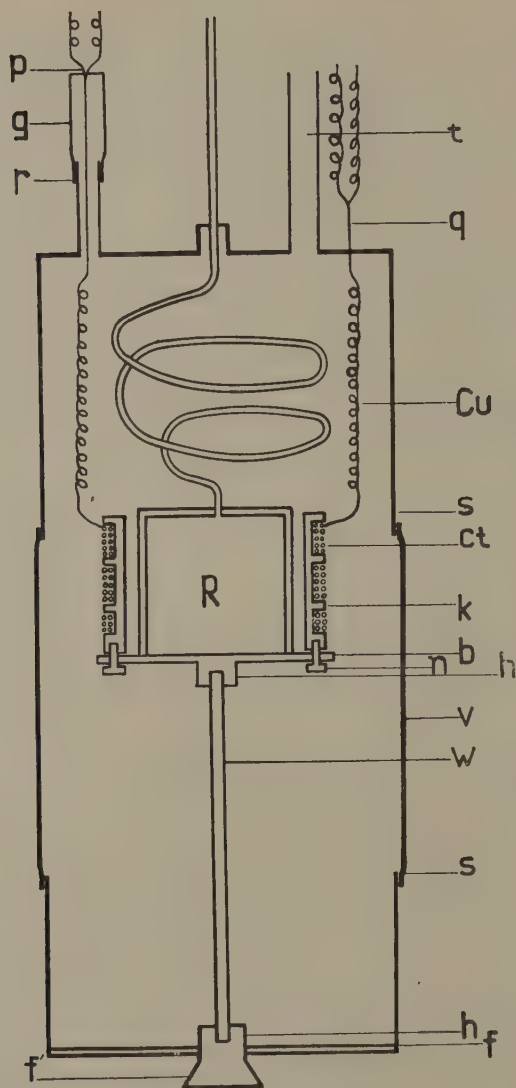


Fig. 1.

as most times the latter were not sensitive enough at the lowest temperatures. Moreover especially in the case of the conduction of heat it is technically very difficult to determine the temperature sufficiently accurately by means of thermo-elements or resistance thermometers.

At room temperature the gasthermometer was filled with helium gas of a

pressure adapted to measurements in liquid oxygen, hydrogen or helium. For the higher temperatures in liquid helium a rather great zero pressure could be used, so that both for these and for the hydrogen temperatures differences in temperature of  $0.001^\circ$  could still be read. For the lower helium temperatures the zero pressure had to be taken much lower in order to avoid condensation of the helium. Before each measurement the gasthermometer was compared with the platinumthermometer in the liquid. For this calibration helium gas was introduced into  $(V)$ , which was necessary to lower the temperature of  $(V)$ ; when the temperature equilibrium was reached, the pressure of the thermometer was compared with the temperature as determined with the platinumthermometer. Only for the measurements in helium the helium gas was not introduced for each calibration. It was found, that because of the low heat capacity of the gasthermometer body and the great conductivity for heat of the rod  $(W)$ , the temperature equilibrium between  $(R)$  and the liquid was reached very soon in vacuum already at those very low temperatures.

§ 2. *The calculations.* We could calculate the temperatures  $T_1$  from the readings of the calibrated gasthermometer, after having applied the corrections for the noxious space and for the first virial coefficient. This last correction was greatest for the helium measurements. In order to avoid the uncertainty caused by this, calibrations were made here for many temperatures. Further we found that it was not necessary to apply a correction for the difference in pressure  $(p_1 - p_2)$  between the thermo-molecular pressure  $p_1$  of KNUDSEN at the end of the capillary tube and the pressure  $p_2$  in the thermometer bulb. For the thermo-molecular pressure we refer to Comm. No. 202c.

In our case we find for the lowest helium temperatures a correction of about 0.02 mm mercury pressure viz of the same magnitude as the accuracy with which the pressures of the gasthermometer were determined.

For the stationary state we have now, besides the corrections to be treated in the next paragraph :

$$i = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w} \dots \dots \dots (1)$$

where  $w(T)$  is the total thermal resistance of the rod at  $T^\circ K$  and  $i$  the energy current.

When the transverse section of an element  $dx$  of the rod is  $O$  and its temperature  $T$ , we may write for its thermal resistance :

$$\frac{\frac{dx}{O}}{\int \frac{dx}{O}} \cdot w(T)$$

The temperature fall over this element is :

$$dT = i \frac{\frac{dx}{O}}{\int \frac{dx}{O}} w(T)$$

and, integrated over the whole rod, this gives formula (1), which is independent of the form of the rod. If we may assume  $w$  to be a linear function of  $T$  in the temperature region between  $T_0$  and  $T_1$ , we can directly calculate the thermal resistance from :

$$i = \frac{T_1 - T_0}{w(\tau)},$$

where  $\tau = T_0 + \frac{1}{2}(T_1 - T_0)$  is the mean temperature of the rod. In a few cases a small correction had to be applied for the non-linearity of  $w(T)$ ; we then develop the integrand  $\frac{1}{w(T)}$  in (1) into Taylor series. Using only two terms of this series we find

$$i = \frac{(T_1 - T_0)^3}{24} \left\{ \frac{d^2 \left( \frac{1}{w} \right)}{dT^2} \right\}_{T=\tau} = \frac{T_1 - T_0}{w(T)} \quad \dots \quad (2)$$

In the formula we substituted for  $\frac{d^2 \left( \frac{1}{w} \right)}{dT^2}$  the values derived from our provisionally calculated thermal resistances.

An advantage of our apparatus is, that we cannot only measure at the oxygen, hydrogen and helium temperatures, but that we can also bridge the temperature regions between these temperatures. We could do this by using a higher heating current than in the other cases. Let e. g.  $T_0$  be the temperature of the boiling point of hydrogen or helium and  $T_a$  and  $T_b$  the gas thermometer temperatures belonging to the energy currents  $i_a$  and  $i_b$ , we then have :

$$i_a = \int_{T_0}^{T_a} \frac{dT}{w} \quad \text{and} \quad i_b = \int_{T_0}^{T_b} \frac{dT}{w}, \quad \text{so that} \quad i_a - i_b = \int_{T_b}^{T_a} \frac{dT}{w}.$$

From this we can calculate in the usual way the thermal resistance for the temperature  $\tau = T_b + \frac{1}{2}(T_a - T_b)$ . As we must know here the difference of two values of  $i$ , each of which is determined with an accuracy of 0.2 %, the accuracy at the points measured in this way becomes less. In the normal cases we could reach an accuracy of about  $\frac{1}{2}$  %. During the hydrogen measurements e.g. we used temperature differences of about  $0.5^\circ$ , while such of  $0.001^\circ$  could still be measured ; both  $(T_1 - T_0)$  and



$i$  are then determined with an accuracy of 0.2 % and  $w$  therefore with an accuracy of  $\frac{1}{2}$  %.

§ 3. *Corrections for radiation and convection.* We had always to apply corrections for the conduction of heat along the German silver capillary tube and along the wires (Cu) and for the loss by radiation of the heating body. The loss by radiation of the rod ( $w$ ) could be neglected. The part of the German silver tube within ( $V$ ) was made as long as possible by winding it, in order to render the conduction of heat through its transverse section as small as possible.

These corrections are determined at the same time by measurements without a rod. As now the thermal resistance is very great, it would last very long before the conditions had become stationary. Therefore we did not wait so long but followed first the increase of temperature of the gas-thermometer with a definite energy current  $i$  and then the decrease of temperature when this energy current was switched off.

The calculation is now somewhat altered :

By  $j$  we denote the different paths, along which conduction can take place (wires (Cu) and capillary tube ( $c$ )), by  $\lambda_j, j_j, l_j, O_j$  the coefficient for the conduction of heat, the heat capacity pro  $\text{cm}^3$ , the length and the transverse section respectively of the  $j^{\text{th}}$  path, further by  $c = \epsilon_j c_j$  the total heat capacity of these paths, by  $w$  their total thermal resistance  $w$ , where  $\frac{1}{w} = \epsilon_j \frac{1}{w_j}$  and finally by  $t$  the product of the radiation constant, the coefficient of absorption and the radiating surface of the gas-thermometer body. We then may write :

$$i - A(T_1^4 - T_0^4) - C \frac{dT_1}{dT} = E_j \lambda_j O_j \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_{T=T_1} \quad . \quad (3)$$

where  $C$  is the total heat capacity of the thermometer body. For each path we have now the following equation for the conduction of heat :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda_j \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = j_j \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{or} \quad \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{w_j} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = j_j \frac{O_j}{l_j} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad . \quad (4)$$

Let  $x=0$  viz the point where it is fixed to ( $V$ ) be the beginning point of the  $j^{\text{th}}$  path and let us use the first two terms of the Taylor series for

$$f(x) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_j} \quad .$$

We then have for each path the equation :

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_j} = -(x - l_j) \frac{1}{w_j (T_1)} \left( \frac{dT}{dx_j} \right)_{x=l_j} - \frac{1}{2} (x - l_j)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{w_j} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) \right\}_{x=l_j} \quad .$$

Applying this at  $x_j = 0$ ,  $T = T_0$  and making use of (4) we find :

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w} = \frac{l_j}{w_j(T)} \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_{x_j=l_j} + \frac{1}{2} j_j O_j l_j \cdot \frac{dT}{dt}.$$

The total heat capacity of the  $j^{\text{th}}$  path is  $c_j = j_j \cdot O_j \cdot l_j$ , so that

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_{x_j=l_j} = \frac{w_j(T_1)}{l_j} \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w_j} - \frac{1}{2} \frac{c_j}{l_j} w_j(T_1) \frac{dT_1}{dt}.$$

Substitution in (3) gives :

$$i = \left( C + \frac{c}{2} \right) \frac{dT_1}{dt} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w} + A(T_1^4 - T_0^4) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

To this approximation we find that for a definite value of  $T_1$ ,  $\frac{dT_1}{dt}$  is a linear function of  $i$  and from one measurement with a definite value of  $i$  and one for  $i=0$ , we can derive the value of

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{w} + A(T_1^4 - T_0^4) = \int_{T_0}^{T_1} dT \left( \frac{1}{w} + 4AT^3 \right).$$

From this it is evident, that we cannot separate from each other the corrections for radiation and conduction. From a measurement at the freezing point however the value of the radiation could be determined, as at that point  $w$  could be calculated, approximatively. Now  $A$  decreases with the temperature, so that from the value at  $0^\circ$  an upper limit for the influence of the radiation can be calculated for lower temperatures. It was found that at hydrogen temperatures the radiation might be neglected already. For the measurements in oxygen the difficulty of the distribution of the corrections between the radiation and convection could be avoided by using in the measurements nearly the same temperature difference  $T_1 - T_0$  as in the measurements for the corrections. As in the measurements with metals we determined always  $\int \frac{dT}{w}$ , so that now again  $w$  could be determined for some temperatures between the hydrogen and the oxygen region. For lead the total correction in the oxygen region was about 4 %, in the hydrogen region not more than 1 % of the thermal resistance of the metal; at helium temperatures it could be quite neglected.

§ 4. *The results for lead.* We made measurements with a cast rod of pure KAHLBAUM lead for temperatures between the boiling point of oxygen and the temperatures of liquid helium. From the results we only give here the thermal resistances  $w$  in Watt<sup>-1</sup>. The absolute value of the coefficient for the conduction of heat is difficult to calculate, the rod

being not purely cylindrical and uncertainties arise when the contacts at the extremities of the rod are taken into consideration. In table 1 the

TABLE 1.

$T$	$w$	$T$	$w$	$T$	$w$
14.6	106.5	20.8	149	40	187
15.3	114	21.2	152	50.5	196
16.6	125	26.7	168	74	200
17.7	131	34.6	179	94	201
18.9	140				

numerical values found for the higher temperatures have been given ; in table 2 those for the helium temperatures. Further the points measured have been represented graphically in fig. 2, while fig. 3 gives the points in the helium region on a larger scale.

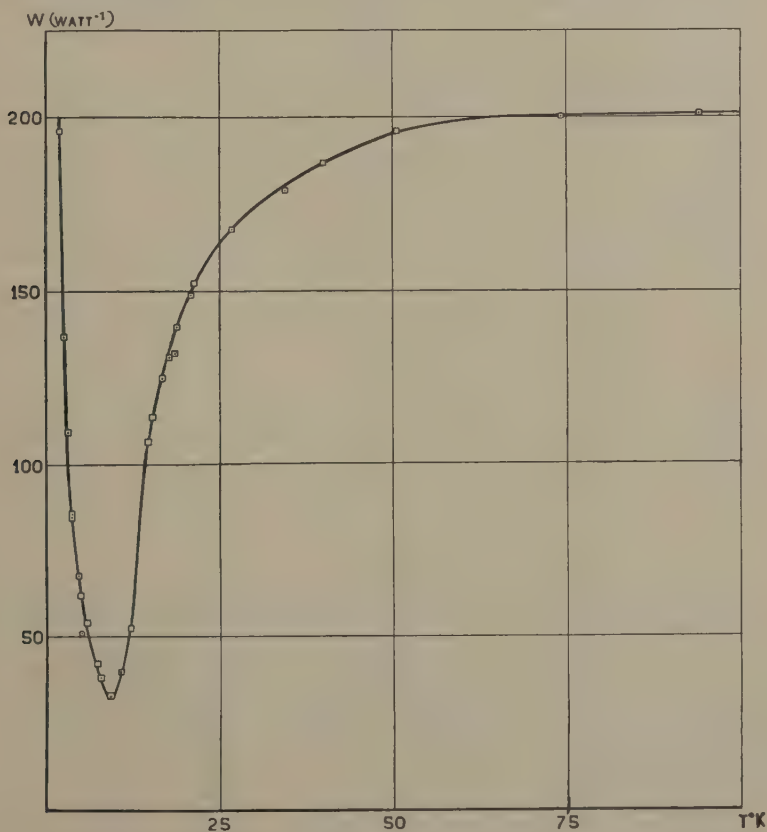


Fig. 2.



TABLE 2.

$T$	$w$	$T$	$w$	$T$	$w$
July 4, '30		July 11, '30		Oct. 24, '30	
3.6	$85.1 \pm 0.2$	3.6	$85.8 \pm 0.3$	2.2	$196 \pm 2$
4.5	$67.4 \pm 0.6$	7.9	$38.3 \pm 0.7$	2.7	$137 \pm 1.5$
5.0	$62.5 \pm 0.9$	9.1 <sup>5</sup>	$32.0 \pm 0.4$	3.1 <sup>5</sup>	$107 \pm 1$
5.7 <sup>5</sup>	$53.9 \pm 0.4$	10.4	$39.7 \pm 0.6$	4.3	$51.0 \pm 1.6$
7.3	$42.9 \pm 0.2$	12.0	$52.7 \pm 0.5$	(728 Gauss)	
8.9	$32.4 \pm 0.5$				

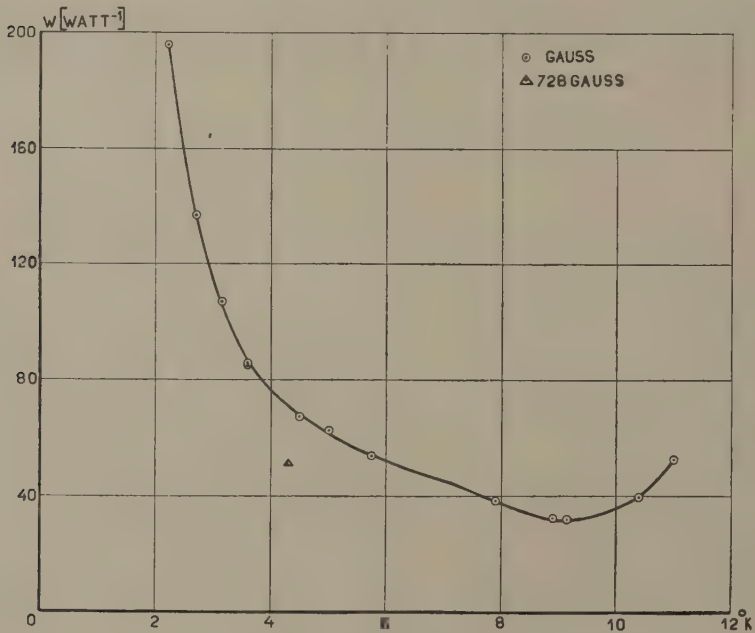


Fig. 3.

Earlier measurements down to 21° K have been made by SCHOTT (EUCKEN)<sup>1)</sup>. Both in our measurements and in those of SCHOTT the asymptotic value of  $w$  for  $T = \infty$  has been nearly reached at oxygen temperatures already and at lower temperatures only the decrease of the heat resistance becomes larger than for the metals examined by GRÜNEISEN and GOENS<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Verh. D. Phys. Ges. 18, 27, 1916.

<sup>2)</sup> Zs. f. Physik 44, 615, 1927.

Further the change of  $w$  with  $T$  down to the hydrogen temperatures is in good agreement with the results for pure metals of GRÜNEISEN and GOENS and with our measurements with tin <sup>1)</sup>. We find also again a point of inflexion. At the lowest temperatures however the  $(w, T)$  curve shows quite a different character: at about 9° K  $w$  passes through a minimum to increase strongly again afterwards. As GRÜNEISEN and GOENS also found as a rule similar maxima for impure metals at higher temperatures, it is dubious whether the minimum found here is due to the last traces of impurities or whether it also exists for the purest metal. According to the theory of PEIERLS <sup>2)</sup>, which explains the asymptotic value of  $w$  for  $T = \infty$ , we should find at the lowest temperatures  $w$  proportional with  $1/T^2$ , so that a point of inflexion might exist but no minimum.

As to the temperatures in the neighbourhood of the transition point (near 7°·2 K) they had all to be determined, while the lower end of the rod had the temperature of the boiling point of helium (4°·2 K) and the upper end was heated gradually by increasing the heating current. To us it seems uncertain whether the thermal resistance curve shows a point of inflexion in the neighbourhood of the transition point. If it shows any, it surely is only weak.

During the measurements of Oct. 24<sup>th</sup> 1930, one point was measured in a longitudinal magnetic field of 728 Gauss obtained by means of a solenoid. The temperatures of the extremities of the rod were 4°·2 K and 4°·4 K respectively, so that over the total length of the rod the intensity of the field sufficed to disturb the supraconductivity. It is very remarkable, that by this field the thermal resistance has been *diminished* considerably, while increasing directly again, when the field is switched off. This is in contradiction with the normal behaviour. In the normal case namely the thermal resistance increases in a magnetic field.

§ 5. *The results for tin.* After the earlier measurements at temperatures down to those of liquid hydrogen, new measurements were made at helium temperatures with a newly cast rod of pure KAHLBAUM tin. Two alterations were made at the apparatus: in the flange ( $f$ ) under ( $h$ ) a hole was made and this hole was filled with tin. Two tin ribbons led from the upper end of the rod along the bottom of the gasthermometer to the lower end of ( $k$ ). In this way we could measure the energy current between two points for which the temperatures  $T_0$  and  $T_1$  are to be measured while the current passed through tin only.

In table 3 the measurements have been given, which have been represented graphically in fig. 4. During the measurement of Febr. 13 a higher zero pressure of the gasthermometer was used than on Febr. 27<sup>th</sup>. This is the reason why at the latter date the accuracy is not so good; and

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 214a; these Proc. **34**, p. 75.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [5] **4**, p. 121, 1930.

TABLE 3.

$T$	$H$	$w$	$T$	$H$	$w$
13 Febr., '31			27 Febr., '31		
4.33	0	$32.0 \pm 0.2$	2.85	0	$55.7 \pm 0.9$
4.33	244	$32.2 \pm 0.1$	2.50	0	$65.9 \pm 1.0$
3.54	0	$40.8 \pm 0.3$	2.04	0	$91.2 \pm 0.4$
3.54	244	$40.2 \pm 0.1$	2.07	193	$84.4 \pm 0.3$
3.28	0	$45.8 \pm 0.1$	2.01	257	$64.8 \pm 0.3$
3.17	244	$43.9 \pm 0.2$	2.01	428	$63.7 \pm 0.4$
3.94	0	$35.9 \pm 0.1$	2.05	638	$64.1 \pm 1.0$
3.94	244	$36.0^5 \pm 0.1$	2.51	74.9	$64.1 \pm 0.4$
2.87	244	$47.3 \pm 0.1$	2.08	74.9	$86.7 \pm 0.8$
			2.47	638	$56.8 \pm 0.6$
			2.47	428	$57.4 \pm 0.7$
			5.02	0	$26.9 \pm 0.2$
			6.28	0	$22.7 \pm 0.2$
			7.75	0	$19.6 \pm 0.2$

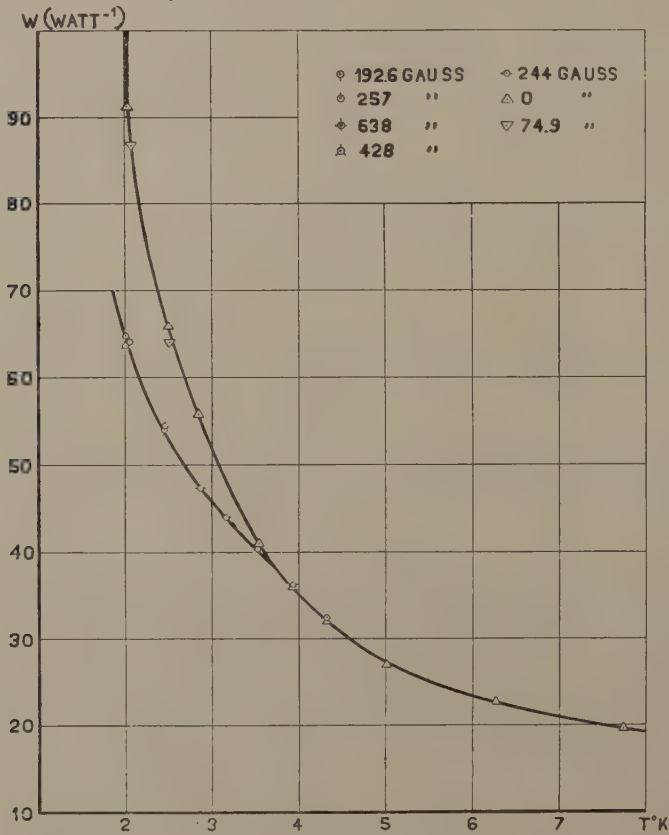


Fig. 4.



why still lower temperatures could be measured. As in the case of lead we see again for the measurements without a magnetic field an increase of the thermal resistance at the helium temperatures. This is again due to the fact that a minimum is passed at a temperature between the helium and the hydrogen temperatures. With the accuracy reached no distinct point of inflexion can be detected in the neighbourhood of the transition point (at  $3^{\circ}.74$ ). We intend to return to this question.

As to the measurements in a longitudinal magnetic field at the temperatures  $4^{\circ}.33$  and  $3^{\circ}.94$  we see a very small increase of  $w$  above the temperature of the transition point. In order to investigate the field dependence of this phenomenon we had to increase the sensitivity. For this purpose the upper end of the rod was heated to about  $7^{\circ}.3$  K, while the lower end was at  $4^{\circ}.2$  K, so that the mean thermal resistance over a great temperature interval was measured; in this way the phenomenon could be observed better. In the first column of table 4 we find the direct results of these measurements. In the second column a small correction has been applied to reduce them all to the same mean temperature  $5^{\circ}.660$ ; in doing this we used the estimated value of  $\frac{dw}{dt}$ . In fig. 5 these points have been plotted as a function of  $H^2$ . From this curve it is evident, that above the transition

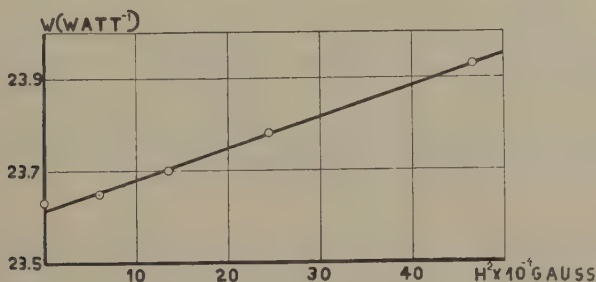


Fig. 5.

temperature the change of the resistance in a longitudinal magnetic field is a quadratic effect. With the same rod we also tried to investigate the change in the magnetic field at hydrogen temperatures, but the changes there were too small to be measured.

In the measurements below the transition point we had to take into consideration that within the rod, as long the latter is supraconducting the field remains constant.

When the external magnetic field is changed, the internal field keeps its original value as long as the external field stays below the threshold value for all points of the rod. Over the surface only persisting currents are generated. For the measurements given in table 3, no persisting currents were formed as yet, except for the temperature  $2^{\circ}.07$  and 193 Gauss, where the rod was partially supraconducting. In the meas-

urement of Febr. 27 we had therefore to measure first all points without a magnetic field; afterwards only points with fields above the threshold value could be determined. For the points  $2^{\circ}.51$  and  $2^{\circ}.08$  in a field of 74.9 Gauss that is below the threshold value this field had to be switched on, while the temperature of the rod was still above its transition value.

We must remark that after the measurements in a field zero at  $2^{\circ}.04$ , some fields under the threshold value have been employed, which caused small changes in  $w$ . Whether these must really be ascribed to persisting currents has to be investigated in detail. When the magnetic field became stronger we always found a suddenly increasing fall of  $w$ . When however the whole rod had temperatures for which the field was higher than the threshold value,  $w$  became practically constant again. In fig. 4 we see at the left of the transition temperature the points with fields  $<$  threshold value on the higher arm of the curve and those with field  $>$  threshold value on the lower arm. The latter arm forms an angle with the curve for the points above the transition point while in the case of the higher arm this angle is immeasurably small.

For the temperatures nearest and below the transition point viz.  $3^{\circ}.54$  and  $3^{\circ}.28$  we see that a magnetic field of 244 Gauss, here higher than the threshold value, diminishes the thermal resistance and that for lower temperatures this decrease becomes more marked. As evidently the thermal resistance changes now at a temperature under the transition point, while at the same time the rod ceases to be supraconducting, the temperature  $T_1$  changes, while  $i$  and  $T_0$  remain unchanged. To the different fields used at the lowest temperature  $T_0 = 1^{\circ}.8$  belong therefore different values of  $\tau$  and in order to compare different fields with the same temperature we reduced these points (as in table 4) to one and the same value of  $\tau$ , viz.  $2^{\circ}.03$ .

In this way we find table 5, represented graphically in fig. 6. The two dotted lines give the threshold values belonging to the temperatures at the extremities of the rod during the measurements with 193 Gauss; in this field the upper end of the rod was now no longer supraconducting, the lower end  $A$  however was supraconducting. Somewhere between  $A$

TABLE 4.

$H$	$w$	$w_{corr.}$
0	$23.6^3$	$23.6^3$
244	$23.6^4$	$23.6^5$
366	$23.6^8$	$23.7^0$
494	$23.7^4$	$23.7^8$
683	$23.8^7$	$23.9^3$

TABLE 5.

$H$	$w$
0	$91.7 \pm 0.4$
193	$86.2 \pm 0.9$
257	$64.3 \pm 0.3$
428	$63.2 \pm 0.4$
638	$64.6 \pm 1.0$

and  $B$  there was a point  $C$  with that temperature, for which 193 Gauss is the longitudinal threshold value. We could estimate this temperature  $T_c$  by interpolation from measurements by TUYN and KAMERLINGH ONNES <sup>1)</sup>.

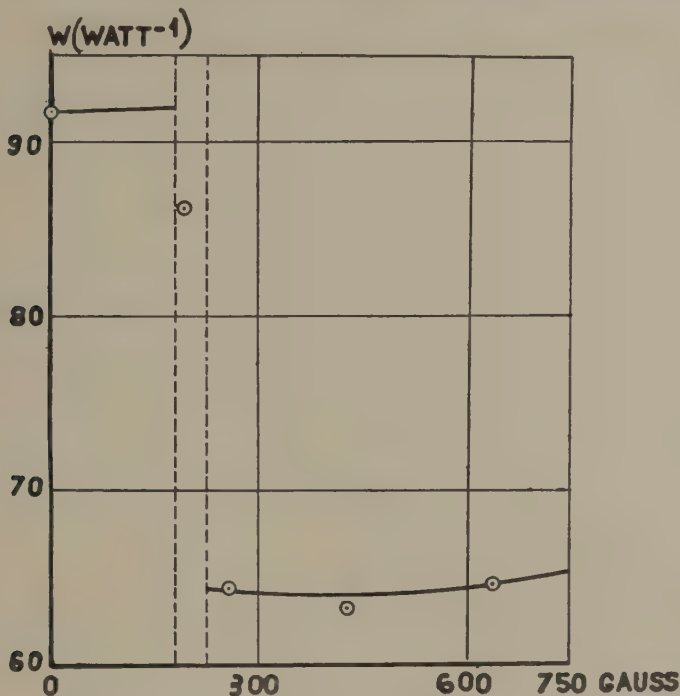


Fig. 6.

This interpolation is effectuated in the following way. We must suppose the resistance measured in the field of 193 Gauss to be a combination of the resistance  $w_1 = 91.7$  in the supraconductive state and the resistance  $w_2$  which is practically constant in the non-supraconductive state. Then we may make this calculation: Let  $AC$  and  $CB$  have the length  $l_1$  and  $l_2$ , while the total length  $AB$  is  $l$ , then we may write:

$$T_c = T_0 + \frac{l_1}{l} i w_1 = T_1 - \frac{l_2}{l} i w_2;$$

from which follows

$$i = \frac{T_c - T_0}{w_1} + \frac{T_1 - T_c}{w_2}$$

If now as an approximation we take  $w_1$  and  $w_2$  for the temperatures  $T_0 + \frac{1}{2}(T_c - T_0)$  and  $T_c + \frac{1}{2}(T_1 - T_c)$ , that is for the mean temperatures of  $AC$  and  $CB$ , we find for the right hand side of the last

<sup>1)</sup> Comm. N<sup>o</sup>. 174a. Journal of the Franklin Institute, 201, 379, 1926.



equation 0.00647; the real value of  $i$  was 0.00630, so that the agreement is satisfactory, when we consider the inaccuracy in the determination of  $T_c$ .

As in fig. 4 both points found for 74.9 Gauss are lying on the same curve as the points without a field,  $w$  seems to change very little as long as the magnetic field remains below the threshold value. That is why in fig. 6 the first part of the curve below the threshold value has been drawn horizontal.

We have planned a more detailed investigation of the influence of an electric current on the thermal resistance.

Finally we express our thanks to Mr. TH. BIERMASZ for his kind help during the measurements and with the calculations.

---

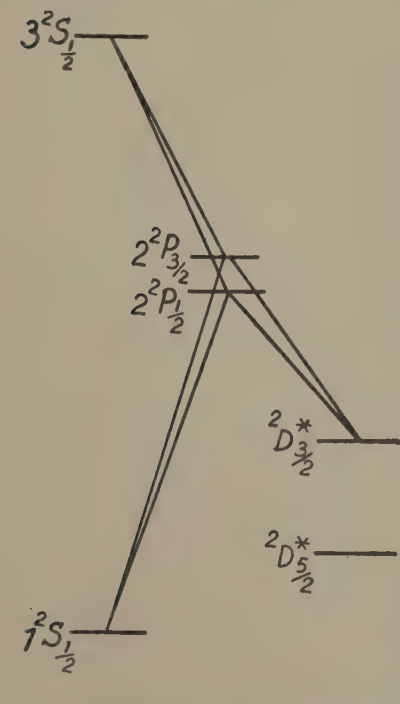
**Physics.** — *Multipllettintensität und Bogentemperatur.* Von L. S. ORNSTEIN und S. SAMBURSKY. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht).

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Die Summenregeln für die relativen Intensitäten der Multipllett-komponenten in Atomspektren setzen bekanntlich voraus, dass die Konzentrationen der durch  $j$  unterschiedenen Teilniveaus des Anfangszustandes nur unmerklich von einander verschieden sind. Diese Voraussetzung ist bei Emission im Lichtbogen und Spektren mit kleiner Multiplettaufspaltung in der Tat erfüllt. Die Verteilung über die verschiedenen Energiezustände bei Anregung im Bogen lässt sich nämlich mit dem BOLTZMANN'schen Verteilungsgesetz beschreiben <sup>1)</sup>. Bei kleiner  $j$ -Aufspaltung ist also der Faktor  $e^{-\frac{E}{kT}}$  für die Teilniveaus  $j_1, j_2, \dots$  eines Terms praktisch

derselbe, da man im Bogen mit Temperaturen über  $5000^\circ \text{ K.}$  zu rechnen hat, wie in den zitierten Arbeiten durch Messungen an Bandenspektren nachgewiesen wird. Wenn dagegen die  $j$ -Aufspaltung gross wird, etwa von der Grössenordnung  $\Delta\nu = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , so können die Abweichungen von der Summenregel infolge der verschiedenen Besetzung der Teilniveaus sehr bedeutend werden, und man hat dann die Möglichkeit, durch Reduktion dieser abweichenden Verhältnisse mittels des BOLTZMANN-faktors auf die theoretisch zu erwartenden Werte Schlüsse auf die Bogentemperatur zu ziehen.

Diese Überlegungen lassen sich an Messungen im Bogenspektrum von Gold prüfen. Der Term  $2^2P$  ( $\Delta\nu = 3815$ ; siehe das nebenstehende Diagramm) ist in Emission Ausgangsniveau für die Übergänge  $2^2P-1^2S$  ( $\lambda = 2676$



<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN und H. BRINKMAN, Proc. Amst. Akad. 34, 33, 1931. Dort finden sich weitere Literaturangaben.

und  $2428 \text{ \AA}$ ) und  $2^2P - ^2D^*$  ( $\lambda = 6278, 5064, 3122 \text{ \AA}$ ). Die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse sind  $2:1$  für  $2^2P_{3/2} - 1^2S_{1/2}$ :  $2^2P_{1/2} - 1^2S_{1/2}$  und  $5:1$  für  $2^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}^*$ :  $2^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}^*$ . (Wegen der grossen Aufspaltung des metastabilen  $^2D^*$ -Terms wurde die Linie  $2^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}^*$  nicht gemessen). Die Annahme einer BOLTZMANNverteilung wäre also hier bestätigt, wenn im ersten Falle das Intensitätsverhältnis ohne Anbringung der „BOLTZMANNkorrektur“ zu klein, im zweiten Falle zu gross ausfallen würde. In der Tat liefert das Experiment für das erste Verhältnis Werte zwischen  $0.6:1$  und  $0.85:1$ , für das zweite Verhältnis dagegen etwa  $13:1$ . Nun ist nicht anzunehmen, dass im Falle der Resonanzdubletts die beobachteten Linien selbstabsorptionsfrei waren. Für die verschiedenen Aufnahmen wurden benutzt: CuAu Legierungen mit  $2\%$  Au und durchbohrte Kohlestäbe, die mit  $\text{CuCl}_3$  und C in Mischungsverhältnissen von  $1:100$  bis  $1:1000$  gefüllt waren. Störende Bandenlinien verhinderten die Heruntergehen auf noch kleinere Konzentrationen, sodass eine asymptotische Annäherung an einen maximalen Grenzwert des Verhältnisses nicht beobachtet werden konnte. Aus früheren Messungen am Resonanzdublett des Silbers, wo sich die Annäherung an den Grenzwert bei abnehmender Konzentration systematischer und weiter verfolgen liess, und aus dem Umstand, dass die Dampfdichte des Goldes kleiner als die von Silber ist, kann auf einen wahren Wert von nicht weniger als  $1,8:1$  geschlossen werden. Hieraus würde eine Bogentemperatur von  $6200^\circ - 7000^\circ \text{ K.}$  folgen. Für  $2^2P - ^2D_{3/2}^*$  sind die experimentellen Resultate viel sicherer, dagegen entsteht hier die Frage, ob die Summenregeln bei diesem Multiplett, dessen Aufspaltung nicht mehr klein ist im Vergleich mit seinen Übergangsfrequenzen, noch exakt erfüllt sind. Setzen wir dies voraus, so wird der Reduktionsfaktor 2,6, und hieraus berechnet sich eine Bogentemperatur von  $5600^\circ \text{ K.}$  Kombiniert man die Resultate beider Messungen und berücksichtigt die grössere Genauigkeit der letzteren, so erhält man für die Bogentemperatur Werte um  $6000^\circ \text{ K.}$  herum, in befriedigender Übereinstimmung mit den aus Intensitätsmessungen an Bandenspektren gewonnenen Ergebnissen. Messungen an den Linien  $3^2S - 2^2P$  ( $\lambda = 4241$  und  $3650 \text{ \AA}$ ), bei denen also der Term  $2^2P$  Endniveau ist, ergaben, wie zu erwarten war, für das Intensitätsverhältnis der Komponenten den Wert  $2:1$  ohne Anwendung der BOLTZMANNkorrektur.



**Chemistry.** — *Osmosis in systems in which also liquids with constant composition.* III. By F. A. H. SCHREINEMAKERS.

(Communicated at the meeting of February 28, 1930).

We take an osmotic system :

$$L(a) \mid \text{inv. } L(i) . . . . . (1)$$

in which on the right side of the membrane a liquid  $i$ , the composition of which is somehow kept constant during the entire osmosis ; for this reason we have formerly called this liquid "invariant".

On the left side of the membrane is a "variable" liquid, viz. a liquid, the composition (and quantity) of which changes continually during the osmosis. When, as we shall assume, the membrane is permeable for all substances, then, at the end of the osmosis this variable liquid will get the same composition as the invariant liquid  $i$ .

In accordance with the examples, which we are now going to discuss we shall assume that the osmotic system contains the three substances  $W$  (water),  $X$  and  $Y$  ; we then may represent the liquids by points of a rectangular equilateral triangle  $WXY$ .

Now we imagine the liquids  $a$  and  $i$  in fig. 1, in which the triangle  $WXY$  has not been drawn, represented by the points  $a$  and  $i$ . During the osmosis the substances now diffuse through the membrane in some direction or other and with different velocities ; the variable liquid  $a$  then will change its composition and proceed along a path  $ai$ , starting in the point  $a$  and ending in point  $i$ . In Comm. I we have called this path the "up to invariant  $L(i)$  path" in order to distinguish it from the other paths, discussed there. As here no mistake is possible, however, we shall simply call it the path of the liquid  $a$ .

The form of this path depends upon the composition of the liquids  $a$  and  $i$  and on the nature of the membrane ; it does not depend, however, upon the quantity of the variable liquid  $a$ .

During the time the variable liquid proceeds along its path, all sorts of phenomena may occur (e.g. normal and anormal change of concentration, positive and negative, congruent and incongruent osmosis, etc.); as we have discussed them already with reference to other cases in preceding communications, we shall not consider them here.

If we substitute the variable liquid  $a$  of system (1) by a liquid  $b$ , then we get the osmotic system :

$$L(b) \mid \text{inv. } L(i) . . . . . (2)$$

If we represent this liquid  $b$  in fig. 1 by point  $b$ , then during the osmosis it will proceed along a path  $bi$ . If instead of liquid  $b$ , we take the liquids  $c$  or  $d$  etc., then they will proceed along the paths  $ci$  or  $di$  etc.

So there exist an infinite number of paths, all meeting and terminating in point  $i$ ; I shall call this the "bundle" of point  $i$ .

Perhaps one might think that these paths meet in point  $i$ , in the way drawn in fig. 1, viz. that each of these paths has a different direction in point  $i$ , or in other words that all these paths have a different tangent in

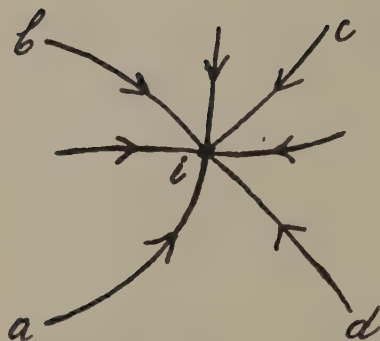


Fig. 1.

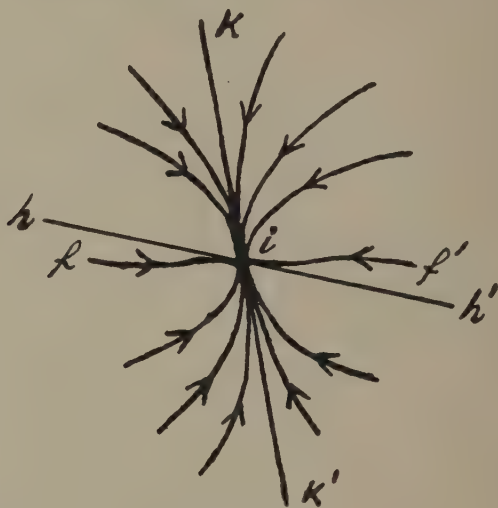


Fig. 2.

point  $i$ , so that in this point  $i$  there would be an infinite number of tangents. This is not the case, however; as we shall see in our next communication, it is possible to deduce:

all paths, meeting in an invariant point  $i$ , have only two tangents in this point, which we may call the axes of this bundle;

an infinite number of paths touches one of these axes (the principal axis), the other axis (secondary axis) is touched only by two paths and in special cases by one only.

If in fig. 2 we imagine the principal axis represented by  $kik'$  and the secondary axis by  $hih'$ , then all paths will touch the axis  $kik'$  in  $i$ ; only the paths  $fi$  and  $f'i$  touch the axis  $hih$  in point  $i$ .

In order to elucidate the above, I shall briefly discuss some examples of bundles, which have been determined in collaboration with Mr. L. J. V. D. WOLK and Mr. H. H. SCHREINEMACHERS<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> For lengthier consideration, the occurring D.T.'s, the composition of the diffusing mixture, etc. comp. a dissertation, shortly to be published.

First we take an osmotic system :

$$L(z) | \text{inv. } L(i) . . . . . (3)$$

in which a membrane made of a pig's bladder ; the invariant liquid  $i$ , which in the schematical fig. 3 we suppose represented by point  $i$ , contains :

$$4.680 \% \text{ NaCl} + 10.055 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 85.265 \% \text{ water.}$$

We now take for the variable liquid  $z$  first a liquid, consisting of water and NaCl only and which is represented by point  $a$  on the side  $W$ -NaCl of fig. 3 ; this liquid has the same NaCl-amount as the invariant liquid  $i$ .

During the osmosis the variable liquid now proceeds along path  $ai$ . It appears from the form of this path that the NaCl-amount of the variable liquid first increases during the osmosis, and decreases after having reached a maximum.

If we now take liquid  $b$  (fig. 3) for the variable liquid, it will proceed

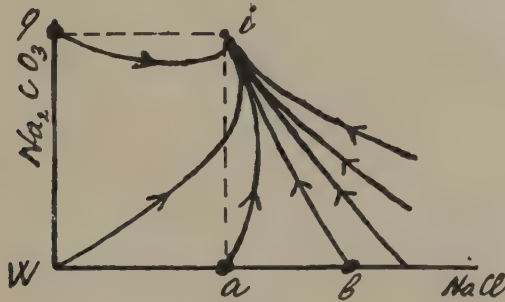


Fig. 3.

along a path  $bi$  ; starting from  $b$  this path shows at first a small curve, but farther on it is practically a straight line, touching path  $ai$  in  $i$ .

Seven paths have now been determined in this system ; it appears these determinations show that these paths, as has also been indicated in the schematical fig. 3, all touch one another in point  $i$ .

Path  $Wi$  of fig. 3 represents the special case of pure water being taken for the variable liquid  $z$  of system (3) ; we then have the system

$$\text{water} | \text{inv. } L(i) . . . . . (4)$$

in which at the beginning of the osmosis the variable liquid consists of pure water. It appears from the form of this path  $Wi$  that the variable liquid, consisting at the beginning of the osmosis of water only, after a short time gets a certain NaCl-amount, greater than that of the invariant liquid (the path  $Wi$  namely intersects the dotted vertical line  $Wi$  ; this is necessary indeed, as otherwise path  $Wi$  could not touch the path  $ai$  and the others).



The variable liquid  $q$  consists of water and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  only and has the same  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -amount as the invariant liquid  $i$ . It appears from the form of the path  $qi$  that the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -amount of this variable liquid first decreases and afterwards increases.

If we suppose the principal axis  $kik'$  of fig. 2 drawn in fig. 3, then we see that the paths of fig. 3, as far as they have been determined, all touch part  $ik'$ ; paths, touching part  $ik$  of the principal axis, have not been determined here owing to experimental difficulties. In a system, in which an invariant liquid  $i$  with the composition

$$11.724\% \text{ Na Cl} + 6.715\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 81.561\% \text{ water.}$$

however, paths have been determined, not only touching part  $ik'$ , but also touching part  $ik$  of the principal axis.

We now take an osmotic system

$$L(z) \mid \text{inv. } L(i_1) . . . . . (5)$$

in which the invariant liquid  $i_1$  consists of water and NaCl only. In fig. 4, in which  $X$  represents the NaCl and  $Y$  the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  it has been represented by point  $i_1$  on side  $WX$ .

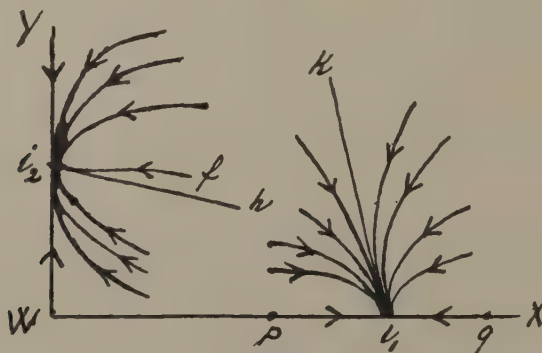


Fig. 4.

In this special case two paths are known at once; if namely we take for the variable liquid  $z$  a liquid  $p$  on side  $WX$ , then this liquid will proceed along the straight path  $pi_1$ , as  $p$  and  $i_1$  both contain water and NaCl only. Of course the liquid  $q$  proceeds along the straight line  $qi_1$ .

Consequently two straight paths viz.  $pi_1$  (or  $Wi_1$ ) and  $qi_1$  (or  $Xi_1$ ) are situated on the side  $WX$ ; so the side  $WX$  is one of the bundle of point  $i_1$ .

It appeared from the experimental determination of some paths that they all touch a line  $i_1 k$ , which is, therefore, the principal axis of this bundle.

If we take an osmotic system

$$L(z) \mid \text{inv. } L(i_2) . . . . . (6)$$

of which the invariant liquid  $i_2$  consists of water and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  only, we can represent it by a point  $i_2$  on side  $WY$  of fig. 4.

It is clear now that two straight paths are situated on side  $WY$ , viz. path  $Wi_2$  and path  $Yi_2$ ; consequently side  $WY$  now will be one of the axes of the bundle of point  $i_2$ .

It appeared from the experimental determination of some paths that they all touch side  $WY$ ; so this side is the principal axis of the bundle. Only one single path  $fi_2$ , of course very accidentally to be determined, will now touch the secondary axis, represented by  $i_2h$ .

In the osmotic system

$$L(z) \mid \text{inv. (water)} . . . . . (7)$$

the invariant liquid consists of pure water; so all paths of this system must meet in point  $W$  (fig. 5). [In this figure 5,  $X$  again represents the  $\text{NaCl}$  and  $Y$  the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ].

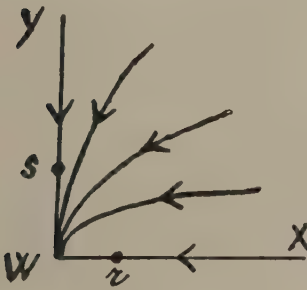


Fig. 5.

It is evident now that the sides  $XW$  and  $YW$  are straight paths; now these sides are also the axes of the bundle of the invariant point  $W$ .

It appeared from the experimental determination of some paths that they all touch side  $WY$ ; in the vicinity of point  $W$  the paths seem to be pressed as it were against side  $WY$ ; so side  $WY$  is the principal axis and side  $WX$  the secondary axis of this bundle.

We may also extend these considerations to osmotic systems, in which a whole series of liquids and membranes are found, e.g. to the system

$$L_1 \mid L_2 \mid L_3 \mid \mid \mid \mid L_n \mid \text{inv. } L(i) . . . . . (8)$$

in which there are  $n$  variable liquids and one invariant one. We might compare such a system in a way e.g. with a series of cells in a tissue, in which a current of blood plays the part of the invariant liquid  $i$  or with a series of vegetable cells, of which  $L_n$  belongs to a root, growing in a soil. the composition of which might be considered invariant.

During the osmosis each of these  $n$  variable liquids now will proceed along a path; we then get  $n$  paths, meeting in point  $i$ . The phenomena which may occur in similar systems, now may be rather complicated, because not only the nature of the  $n$  membranes, but also the ratio of their surfaces will play a great part; I shall refer to this later on.

We might also consider an osmotic system

$$\text{inv. } L(i_1) \mid L_1 \mid L_2 \mid \mid \mid \mid L_n \mid \text{inv. } L(i_2) \dots \dots \dots (9)$$

in which  $n$  variable liquids have been surrounded by two invariant ones ; at present, however, we shall only consider the simple system

$$\text{inv. } L(i_1) \mid \begin{matrix} M_1 \\ \omega_1 \end{matrix} L \mid \begin{matrix} M_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \text{inv. } L(i_2) \dots \dots \dots (10)$$

in which is only one variable liquid.  $M_1$  and  $M_2$  represent the two membranes,  $\omega_1$  and  $\omega_2$  their surfaces. In accordance with an example, shortly to be discussed, we assume that this system contains the three substances  $W$ ,  $X$  and  $Y$ .

When the osmosis in this system is made to begin, then  $W$ ,  $X$  and  $Y$  will diffuse through both membranes in some direction or other with different velocities, so that the variable liquid changes its composition. If this system is now left alone, then, as we have seen in Communication II of this series, a stationary condition will after some time set in, which we represent by

$$\text{inv. } L(i_1) \mid \begin{matrix} M_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \text{stat. } L \mid \begin{matrix} M_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \text{inv. } L(i_2) \dots \dots \dots (11)$$

In this condition the composition of the variable liquid does not change any more ; but this condition does not represent an equilibrium for all that, for the osmosis is not done and the substances  $W$ ,  $X$  and  $Y$  still continue to run through the membranes. Experimentally this is proved among other things by the fact that the quantity of the stationary liquid continues to increase or to decrease all the time.

We now can deduce, as we have seen previously (l.c.) that the composition of this stationary liquid depends upon :

1. the composition of the two invariant liquids  $i_1$  and  $i_2$ .
2. the nature of the membranes  $M_1$  and  $M_2$ .
3. the ratio of their surfaces  $\omega_1$  and  $\omega_2$ .

Every change in one of these factors will, therefore, also cause a change in the composition of the stationary liquid.

In order to elucidate the above by an example, I shall briefly discuss the system

$$\text{inv. (water)} \mid L(z) \mid \text{inv. } L(i_2) \dots \dots \dots (12)$$

which has been examined in collaboration with Mr. J. P. WERRE <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Compare a dissertation shortly to be published.

Here the left-side invariant liquid consists of water only ; the right-side one contains :



the two membranes were made of a pig's bladder. In fig. 6 in which  $X$  indicates the  $\text{NaCl}$  and  $Y$  the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , these invariant liquids have been represented by  $W$  and  $i_2$ .

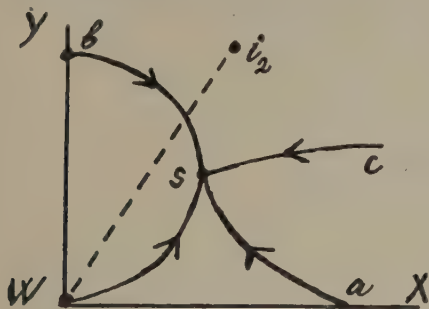


Fig. 6.

If we now take liquid  $a$  (fig. 6) for the variable liquid of system (12), then this will during the osmosis first travel along path  $as$ ; as in the vicinity of this point  $s$  this liquid changed its composition only very slowly, (12) has consequently passed into the

stationary system :



in which the liquid  $s$  has the composition :



If we take liquids  $b$  or  $c$  or  $W$  (viz. water) for the variable liquid  $z$  of system (12), then they travel respectively along the paths  $bs$ ,  $cs$  or  $Ws$  (fig. 6).

In each of these cases it appeared from the continual decrease of its quantity that the osmosis still went on after the variable liquid had reached point  $s$ .

The final points  $s$  of these different paths should theoretically coincide completely ; practically, however, there were small differences. This was indeed to be expected, because the absolute establishment of the stationary condition takes place only very slowly (theoretically only after an infinite long time); besides there is a factor of more importance, namely the change in the nature (and surface) of the two membranes through several influences, active during the osmosis ; e.g. the influence of the diffusing substances, hysteresis etc.

That these influences indeed played a part here, appeared from several new determinations and also in a corresponding system, in which two membranes of cellophane (compare dissertation l.c.).

It is clear that in every stationary point  $s$  an infinite number of paths can meet ; we shall call this the bundle of the stationary point ; as we shall see in a following communication, the same rules obtain for this as for the bundle of an invariant point.

(To be continued.)



**Physics.** — *Betrachtungen über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von  $a$  und  $b$  mit  $T$  und  $v$ . (A. Wasserstoff). II. Von J. J. VAN LAAR.*

(Communicated at the meeting of February 28, 1931).

## V.

### Einige Fixpunkte. Werte bei $T_k$ und $T=0$ .

Ausser  $10^6 b_\infty = 940$  bei  $T = \infty$ , welcher Wert sofort aus unserer Gleichung (2) hervorgeht, während die Isochoren — wie wir soeben sahen — uns im günstigsten Fall (wenn nämlich die experimentellen Fehler äusserst klein sind) nur diesen nähmlichen Wert zurückgeben, ist nichts mehr aus (2) zu holen. Der Wert von  $10^6 a_\infty$  bleibt unbekannt, solange wir nichts von  $\beta$  in  $b_g = b_\infty + \frac{\beta}{RT}$  wissen, denn  $a_\infty - \beta$  muss nach (2)  $= 320 \cdot 10^{-6}$  sein.

Wir können jedoch  $a_k$  und  $b_k$  beim *kritischen Punkt* bestimmen. Aus

$$RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k} \quad ; \quad p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2},$$

welche Beziehungen gültig bleiben, auch wenn  $b = f(v)$  ist (siehe „Zustandsgleichung“, S. 138 und 141), geht mit

$$\underline{T_k = 33^\circ.18} \quad ; \quad \underline{p_k = 13.1 \text{ atm.}} \quad ; \quad \underline{\lambda = 0.999}$$

hervor:

$$b_k = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{0.0036618 \times 33.18}{8 \times 13.1} = \frac{0.12150}{104.8} = 0.0011594,$$

sodass man setzen kann:

$$\underline{10^6 b_k = 1160.}$$

Wir haben für  $p_k$  statt 12.8 den etwas höheren Wert 13.1 genommen, weil aus den Versuchen von CROMMELIN und SWALLOW (Comm. Leiden 172° (1924)) hervorgeht, dass bei  $33^\circ.17$   $p = 13.06$  ist, somit bei  $33^\circ.18$  eher noch etwas höher. Dass der Wert 12.8 etwas erhöht werden sollte, hatte ich schon früher bei verschiedenen Rechnungen bemerkt.

Für  $a_k$  bekommen wir nun:

$$a_k = \frac{27}{8} \frac{RT_k}{\lambda} \times b_k = \frac{0.41006}{0.999} \times 0.0011594 = 0.00047590,$$

also

$$\underline{10^6 a_k = 476.}$$

folglich  $\underline{b_k : a_k = 2.436}$  gegen  $b_g : a_g$  beim BOYLE punkt  $= 2.542$  (siehe am Anfang von § III).

Weiter folgt aus der geraden Mittellinie (siehe weiter unten) bei  $T = 33^\circ.18$   $\underline{D_k = 0.03102}$ , sodass

$$v_k = \frac{2.0154}{22416} \frac{1}{D_k} = \frac{0.000089909}{D_k} = 0.0028984$$

wird, also

$$\underline{10^6 v_k = 2898} \cdot \left( \frac{1}{v_k} = 345.0 \right).$$

Für das bekannte Verhältnis  $v_k : b_k = r$ , welches bei „idealen“ Stoffen ( $a$  und  $b$  keine Funktionen von  $v$ )  $= 3$  ist, und bei allen „gewöhnlichen“ Stoffen  $= 2.1$  bis  $2$  („Zust.gl.“, S. 143) findet man bei Wasserstoff:

$$\frac{v_k}{b_k} = \frac{28984}{11594} = \underline{2.500}.$$

Was die (fiktiven, extrapolierten) Werte von  $a$  und  $b$  beim *absoluten Nullpunkt* bei  $p = 0$  (Flussigkeitszweig der Grenzkurve) betrifft, so hat man erstens die Gleichung der *geraden Mittellinie*, nämlich

$$\underline{\frac{1}{2} (D_1 + D_2) = 0.044093 - 0.00039402 T},$$

welche  $\underline{D'_0 = 0.088186}$  ergibt. Hieraus (siehe oben):

$$v'_0 = \frac{0.0489909}{D'_0} = 0.0010195,$$

folglich

$$\underline{10^6 v'_0 = 10^6 b'_0 = 1020}.$$

Aus obiger Gleichung der geraden Mittellinie folgt für den *reduzierten* Richtungskoeffizienten:

$$\gamma = 0.00039402 \times T_k : D_k = \underline{0.4215},$$

während „ideale“ Stoffe  $0.5$  ergeben, und „gewöhnliche Stoffe“  $0.9$  bis  $1$ .

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass die Beziehung  $b_k : b'_0 = 2\gamma$  („Zust.gl.“, S. 141) hier nicht gültig ist, denn aus  $b_k : b'_0 = 1160 : 1020 = \underline{1.14}$  würde  $\gamma = 0.57$  folgen. Auch die Beziehung  $v_k : b_k = r = (1 + \gamma) : \gamma$  (l.c.) ist hier hinfällig, denn dieselbe würde  $\gamma = 0.66$  ergeben. Nur die Beziehung  $v_k : v'_0 = D'_0 : D_k = 2(1 + \gamma)$  bleibt selbstverständlich bestehen, denn dieselbe ist ja der Ausdruck der geraden Mittellinie zwischen  $\frac{1}{2} D'_0$  und  $D_k$ .

Um jetzt etwas über  $a'_0$  zu wissen zu bekommen, rufen wir die *Dampf-*

druckgleichung bei niedrigen Temperaturen zu Hilfe. Hier gilt sehr genau („Zust.gl.“, S. 300, oder L'Hydrogène et les gaz nobles, S. 15):

$$\text{nep. log } p^{\text{atm.}} = -\frac{117.6}{T} + 5.766.$$

Hierin ist  $117.6 = \frac{a'_0}{v'_0} : R$ , sodass mit  $10^6 v'_0 = 1019.5$ :

$$10^6 a'_0 = 117.6 \times 1019.5 \times 0.0036618 = 439.0$$

wird, sodass wir setzen können:

$$10^6 a'_0 = 439.$$

Für  $a'_0 : a_k$  findet man folglich den Wert 0.92, während bei „gewöhnlichen“ Stoffen immer 1.5 à 1.6 gefunden wird. Statt also längs der Grenzlinie *zuzunehmen* mit abnehmender Temperatur, wie bei allen anderen Stoffen, *He* ausgenommen, *nimmt* auch hier *a* ab. Die ziemlich starke Abnahme von *a* bei Volumverkleinerung scheint hier die Zunahme bei Temperaturerniedrigung zu übertreffen. Die genannte Abnahme von *a* längs der Grenzlinie ist sehr wahrscheinlich auch die Ursache der oben genannten abnormen Verhältnisse hinsichtlich  $\gamma$ .

Diese Abnahme wird bestätigt, wenn man die Werte von *a* zwischen  $T_k$  und Tripelpunkt längs der Grenzlinie („Zust.gl.“, S. 245 und 250) berechnet.

Wir haben jetzt einige Anhaltspunkte gefunden, um jedenfalls angenähert etwas über die Grösse  $\beta$  in  $b_g = 940 \cdot 10^{-6} + \frac{\beta}{RT}$  auszusagen, wodurch zu gleicher Zeit  $a_\infty$  bekannt wird. Die Formel (siehe § III)

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{v}}, \text{ oder } b_k = \frac{(b_g)_k}{1 + \frac{(b_g)_k - b_0}{v_k}} \text{ (bei } T_k \text{ und } v_k)$$

ergibt nämlich folgendes, wenn  $10^6 b_k = 1160$  ist ( $10^6 v_k = 2900$ ; und  $\varphi_k = (b_g)_k - b_0$ ).

$$10^6 b_0 = 600 \left| \begin{array}{l} (b_g)_k = 1530 \left( 1 + \frac{\varphi_k}{v_k} = 1.32 \right) \\ 550 \quad 1570 \quad 1.35 \\ 500 \quad 1600 \quad 1.38 \end{array} \right.$$

Nun ist bei  $T_k$   $1 : RT_k = 8.235$ , sodass aus  $10^6 (b_g)_k = 940 + \frac{x}{RT_k}$  hervorgeht:

$$x = (590, 630 \text{ oder } 660) : 8.235 = \text{resp. } 72, 76 \text{ und } 80.$$

Der Wert  $10^6 b_0 = 600$  folgt aus den Versuchen von AMAGAT bei  $0^\circ \text{ C.}$  (bis zu etwa 1400 atm.); der Wert 550 geht aus denjenigen von BRIDGMAN hervor ( $30^\circ \text{ C.}$ , bis ungefähr 8000 atm.). Der Wert 500 ist der wahrscheinliche Grenzwert von *b* bei *sehr hohen* Drucken (wobei die Formel für  $b = f(v)$  nicht mehr gültig ist (siehe § VI und VII). Wie

sich das alles bei  $t_k = -240^\circ \text{ C.}$  verhält, ist nicht bekannt, aber es ist doch wohl sehr wahrscheinlich, dass der Wert von  $b_0$  sich nicht geändert hat. Nehmen wir als wahrscheinlichster Wert  $10^6 b_0 = 550$  an (in der Region, wo die Formel für  $b = f(v)$  noch gültig ist), so wird  $x = 75$ , und man hat:

$$10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT} ; \quad 10^6 a_g = 395 + \frac{19.5}{RT}, \quad . . . \quad (4)$$

wobei  $395 - 75$  gehörig  $= 320$  ist, wie von der Formel (2) verlangt wird. Dadurch wird nun

$$10^6 (b_g)_k = 1560 ; \quad 10^6 (a_g)_k = 556,$$

sodass  $(b_g)_k : b_k = 1.34$  und  $(a_g)_k : a_k = 1.17$  wird. Bei  $T_k$  ist somit  $b_k$  noch weit vom Grenzwert bei  $v = \infty$  entfernt; so auch  $a_k$ , aber weniger. Die Grösse  $((b_g)_k - b_k) : b_k$  ist gerade 2-mal grösser (0.34) als  $((a_g)_k - a_k) : a_k$  (0.17). Ist der Wert 1.17 richtig, so würde daraus hervorgehen, dass in (siehe § III)

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{a_g - a_0}{a_0} \frac{b_0}{v}}$$

bei  $T_k$  und  $v_k$   $\frac{(a_g)_k - a_0}{a_0} \frac{b_0}{v_k} = 0.17$  ist, folglich (mit  $10^6 b_0 = 550$  und  $10^6 v_k = 2900$ )  $\frac{(a_g)_k}{a_0} - 1 = 0.90$ . Mit  $10^6 (a_g)_k = 556$  wird demnach  $10^6 a_0 = 293$  ( $\approx 300$ ), was gewiss unerwartet klein ist; aber nicht unmöglich, da  $10^6 a_\infty$  (d.h.  $a_g$  bei  $T = \infty$ ) den ungefähren Wert 400 hat.

## VI.

### Die Isotherme von $0^\circ \text{ C.}$ bis $2800 \text{ atm.}$ (AMAGAT).

Nachdem wir jetzt einige Einsicht bekommen haben in den wahrscheinlichen Werten von  $b_g$  und  $a_g$  bei verschiedenen Temperaturen, werden wir dazu übergehen, die Werte von  $b$  längs einer Isotherme bis an hohen Werten von  $p$ , d.h. geringen Werten von  $v$ , zu bestimmen. Erstens bei  $0^\circ \text{ C.}$  (AMAGAT).

Der Wert von  $10^6 a_g$  ist hier nach (4)  $= 395 + 19.5 = 414.5 = 415$ .

Und da  $a_0 \approx 300$  ist (siehe oben), so wird hier  $10^6 c = \frac{a_g - a_0}{a_0} \cdot 10^6 b_0$  (mit  $10^6 b_0 = 550$ )  $= 210$ , welchen Wert wir jetzt nicht vernachlässigen wollen, wie wir das früher („Zust.gl.“, S. 80) gemacht haben. Da (siehe § III)

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{c}{v}} \text{ gesetzt wurde, so ist } \frac{a}{v^2} = \frac{415 \cdot 10^{-6}}{v(v + 210 \cdot 10^{-6})} = \frac{415}{10^6 v(v + 210 \cdot 10^{-6})},$$

$$\text{und weiter } v - b = \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} = \frac{0.9994}{p + \frac{a}{v^2}}.$$



## TABELLE V.

Werte von  $b$  nach AMAGAT ( $0^\circ \text{ C.}$ )

$p^{\text{atm.}}$	$10^6 v$	$10^6 v (v + 210 \cdot 10^{-6})$	$\frac{10^6 a_g}{\text{ibid.}} = \frac{a}{v^2}$	$10^6 (v-b) = 999400 : (p + a/v^2)$	$10^6 b$	$10^6 b = \frac{1058}{1 + \frac{463}{10^6 v}} \Delta_{\text{form.-gef.}}$
100	10690	116.52	3.6	9647	(1043)	1014   * —
200	5690	33.57	12.3	4707	983	979   — 4
300	4030	17.09	24.3	3082	948	949   + 1
400	3207	10.96	37.9	2282	925	924   — 1
500	2713	7.930	52.3	1810	903	904   + 1
600	2386 <sup>5</sup>	6.197	66.9	1498 <sup>6</sup>	888	886   — 2
700	2149 <sup>5</sup>	5.072	81.7	1278 <sup>5</sup>	871	870   — 1
800	1971	4.299	96.4	1115	856	857   + 1
900	1833 <sup>5</sup>	3.747	111	988 <sup>5</sup>	845	845   0
1000	1722 <sup>5</sup>	3.329	125	888 <sup>4</sup>	834	834   0
1100	1637	3.024	137	808	829	825   — 4
1200	1557 <sup>5</sup>	2.753	151	739 <sup>7</sup>	818	816   — 2
1300	1491	2.536	163	683	808	807   — 1
1400	1432	2.351	176	634	798	800   + 2
1500	1380	2.194	189	592	788	792   + 4
1600	1334 <sup>5</sup>	2.061	201	554 <sup>9</sup>	780	785   + 5
1700	1294 <sup>5</sup>	1.948	213	522 <sup>4</sup>	772	779   + 7
1800	1258	1.847	224	494	764	773   + 9
1900	1225	1.758	236	468	757	768   + 11
2000	1194 <sup>5</sup>	1.678	247	444 <sup>8</sup>	750	762   + 12
2100	1166 <sup>5</sup>	1.606	258	423 <sup>8</sup>	743	757   + 14
2200	1141	1.541	269	405	736	753   + 17
2300	1118	1.485	279	388	730	748   + 18
2400	1094 <sup>5</sup>	1.435	289	371 <sup>7</sup>	726	744   + 18
2500	1078	1.388	299	357	721	740   + 19
2600	1059 <sup>5</sup>	1.346	308	343 <sup>7</sup>	716	736   + 20
2700	1042	1.305	318	331	711	733   + 22
2800	1024 <sup>5</sup>	1.265	328	319 <sup>5</sup>	705	729   + 24

Wie man sieht, ist hier die von mir vorgestellte, einfache Formel für  $b=f(v)$  gültig bis zu 1400 à 1500 atm. Bei höheren Drucken nimmt  $b$  etwas schneller ab als von der Formel verlangt wird, aber sogar bei 2800 atm. ist die Abweichung nicht grösser als ungefähr 3 %.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass das kritische Volum, wofür wir in § V  $2900 \cdot 10^{-6}$  fanden, bei  $0^\circ \text{ C.}$  schon bei 430 atm. erreicht wird. Und das extrapolierte Volum bei  $T=0$ ,  $p=0$ , nämlich  $1020 \cdot 10^{-6}$ , gerade bei 2800 atm. Bei höheren Drucken wird es fortwährend geringer — bis zu etwa  $500 \cdot 10^{-6}$  bei  $p=\infty$ , also nur die Hälfte des kleinsten Flüssigkeitsvolums längs der Grenzlinie!

Da in obiger Formel  $463 \cdot 10^{-6} = b_g - b_0$  ist, so wird (mit  $10^6 b_g = 1058$ )  $10^6 b_0 = 595$ . Aber dieser Wert gilt nur, wie wir sahen, bis ungefähr 1500 atm.; der wirkliche Wert von  $b_0$  wird niedriger ausfallen.

Wir fanden für  $10^6 b_g$  den Wert 1058, während die Formel  $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT}$  nur 1015 ergeben würde. Aber das kommt dadurch, dass die  $v$ -Werte von AMAGAT bekanntlich alle zu hoch sind, was sich auch daraus ergibt, dass  $10^6 B = 10^6 (RT b_g - a_g)$  nicht  $= 600$  wird, wie Tabelle I ergibt, sondern  $1058 - 415 = 643$ , also 43 Einheiten zu hoch.

Für die Zustandsgleichung können wir nunmehr schreiben:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} \quad ; \quad a = \frac{a_g}{1 + \frac{c}{v}} \quad ; \quad b = \frac{b_g}{1 + \frac{\varphi}{v}},$$

wo  $c = \frac{a_g - a_0}{a_0} b_0$  ist, und  $\varphi = \frac{b_g - b_0}{b_0}$ . Dadurch wird  $v-b = \frac{v-b_0}{1 + \frac{\varphi}{v}}$ , und wir können schreiben:

$$p + \frac{a_g}{v(v+c)} = \frac{RT}{v-b_0} \left(1 + \frac{\varphi}{v}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

worin für  $H_2$  nach (4)  $10^6 a_g = 395 + \frac{19.5}{RT}$  ist, und  $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT}$ .

Die Werte von  $a_g$  und  $b_g$  sind also bei jeder Temperatur verschieden (auch die von  $c$  und  $\varphi$ , welche Grössen noch  $a_g$ , resp.  $b_g$  enthalten). Für  $H_2$  ist  $b_0 = 550$ ,  $a_0 = 300$ , und so gibt die sehr einfache Gleichung (5) das ganze thermische Verhalten eines Stoffes wieder, bei grossen und geringen Volumen, und bei hohen und niedrigen Temperaturen. Man braucht wahrlich nicht solche komplizierte und theoretisch nicht berechnete Zustandsgleichungen aufzustellen, wie die in § I genannten Amerikaner das machen, ohne damit mehr zu erreichen als die einfache v. D. WAALS'sche Zustandsgleichung mit unseren einfachen Funktionen, welche die Veränderlichkeit von  $a$  und  $b$  mit  $v$  und  $T$  angeben!

Wir werden jetzt noch sehen lassen, in welcher Weise man die obige Zustandsgleichung umformen kann, wodurch dieselbe in einer Form ge-

bracht wird, welche derjenigen für grosse Volumen ganz analog ist. Aus (5) geht nämlich hervor, da  $\varphi = b_g - b_0$  ist:

$$pv = RT \frac{v + b_g - b_0}{v - b_0} - \frac{a_g}{v + c} = RT \left( 1 + \frac{b_g}{v - b_0} \right) - \frac{a_g}{v + c},$$

somit

$$pv - RT = RT \frac{b_g}{v - b_0} - \frac{a_g}{v + c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5^a)$$

was bei grossem  $v$  übergeht in  $pv - RT = \frac{RT b_g - a_g}{v} = \frac{B}{v}$ .

Jetzt eliminieren wir  $a_g$  mittels der Beziehung  $RT b_g - a_g = B$ , sodass wir bekommen:

$$pv - RT = RT \left( \frac{b_g}{v - b_0} - \frac{b_g}{v + c} \right) + \frac{B}{v + c},$$

oder

$$(pv - RT)(v + c) = RT \frac{b_g(b_0 + c)}{v - b_0} + B.$$

Setzt man nun

$$\frac{pv}{RT} - 1 = \omega; \quad \frac{B}{RT} = b_g - \frac{a_g}{RT} = B',$$

so wird schliesslich:

$$\omega(v + c) = \frac{b_g(b_0 + c)}{v - b_0} + B', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5^b)$$

was bei grossem  $v$  wiederum übergeht in  $\omega v = B'$ , oder  $\omega = \frac{B'}{v}$ .

Für den praktischen Gebrauch kann man nun mit  $b_g(b_0 + c) = \gamma$  schreiben:

$$\omega(v^2 - v(b_0 - c) - b_0 c) = \gamma + B'v - B'b_0,$$

somit mit  $\gamma - B'b_0 = \underline{b_g(b_0 + c) - B'b_0 = x}$ ;  $\underline{b_0 - c = y}$ ;  $\underline{b_0 c = z}$ :

$$\underline{x + \omega v \cdot y + \omega \cdot z = v(\omega v - B')}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5^c)$$

sodass aus jedesmal drei Beobachtungen auf einer Isotherme die drei unbekannten Grössen  $x$ ,  $y$  und  $z$ , und daraus  $b_g$ ,  $b_0$  und  $c$  berechnet werden können. Aus  $b_0 - c = y$  und  $b_0 c = z$  hat man sogleich  $b_0$  und  $c$ , und dann  $b_g$  aus  $x$ . Man mache sich darüber jedoch nicht zuviel Illusionen, denn aus den verschiedenen Teilgleichungen bekommt man nach Elimination von  $x$  ein System von Gleichungen  $\varepsilon y + \varepsilon' z = \varepsilon''$ , welche (infolge der experimentellen Fehler) so unregelmässig sind, dass man daraus kaum genaue Werte für  $z$  und  $y$  berechnen kann. Man ersieht das sobald aus der nachfolgenden Tabelle ( $RT = 0.9994$ ;  $10^6 B' = 643$ ).

TABELLE VI.

$p$	$w = \frac{p\nu}{RT} - 1$ (Koëff. $z'$ )	$w \cdot 10^6 \nu$ (Koëff. $y'$ )	$Ibid. - 10^6 B'$	$10^6 \nu \times$ ( $Ibid. - 10^6 B'$ )	
100	0.0697	745	102	(1090) . $10^3$	$(y' = 10^6 y; z' = 10^{12} z).$
200	0.1387	789	146	831 ..	
300	0.2098	845	202	814 ..	$65y' + 0.0738 z' = 42000$
400	0.2836	910	267	856 ..	
500	0.3574	970	327	887 ..	$60y' + 0.0738 z' = 31000$
600	0.4328	1033	390	931 ..	$63y' + 0.0754 z' = 44000$
700	0.5056	1087	444	954 ..	$54y' + 0.0728 z' = 23000$
800	0.5778	1139	496	979 ..	$52y' + 0.0722 z' = 25000$
900	0.6512	1194	551	1010 ..	$55y' + 0.0734 z' = 31000$
1000	0.7236	1246	603	1039 ..	$52y' + 0.0724 z' = 29000$
1100	0.8019	1313	670	1097 ..	$67y' + 0.0783 z' = 58000$
1200	0.8702	1355	712	1109 ..	$42y' + 0.0683 z' = 12000$
1300	0.9395	1401	758	1130 ..	$46y' + 0.0695 z' = 21000$
1400	1.0061	1441	798	1143 ..	$40y' + 0.0666 z' = 13000$

Der Verlauf ist in der Tat sehr unregelmässig, wie das oft bei solchen Rechnungen mit Differenzen der Fall ist. Zwischen 300, 1000 und 1300 atm., wo die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Formel (siehe Tabelle V) sehr gut ist, findet man:

$$\left. \begin{aligned} 401 y' + 0.5138 z' &= 225000; & y' + 0.001281 z' &= 561.1 & (300-1000^{atm.}) (a) \\ 155 y' + 0.2159 z' &= 91000; & y' + 0.001393 z' &= 587.1 & (1000-1300 ..) (b) \\ 556 y' + 0.7297 z' &= 316000; & y' + 0.001312 z' &= 568.3 & (300-1300 ..) (c) \end{aligned} \right\}.$$

(a) und (b) geben  $z' = 232100$ ; (b) und (c) ebenfalls 232100; (a) und (c) 232300; sodass aus diesen drei Beobachtungen  $z' = 232000$  sich ergeben würde. Aus der Gleichung (c) würde hervorgehen ( $y' = 10^6 b_0 - 10^6 c$ ,  $z' = 10^6 b_0 \times 10^6 c$ ; was  $10^{12} x$  (bei  $p = 300$ ) betrifft, siehe weiter unten):

$z' = 0$	$y' = 568.3$	$10^6 b_0 = 568$	$10^6 c = 0$	$10^{12} x = 333600$	$10^6 b_g = 1230$
$z' = 50000$	$y' = 502.7$	588	85	378500	1124
$z' = 100000$	$y' = 437.1$	603	166	423500	1055
$z' = 125000$	$y' = 404.3$	610	205	446000	1028
$z' = 232000$	$y' = 264.6$	632	367	541600	949



Wir berechneten am Anfang dieses Paragraphen  $10^6 c = 210$  ( $a_0 = 300$ ), was mit  $z' = 128000$  übereinstimmt. Der Wert von  $10^6 b_0$  ist dann  $= 610$ , was für Drucke bis 1400 atm. sehr gut möglich ist (siehe oben). Wäre jedoch  $z' = 232000$ , wie wir oben fanden, so würde erstens  $b_0$  zu hoch ausfallen, aber zweitens vielleicht auch  $c$ , da  $10^6 c = 367$  statt 210 für  $10^6 a_0$  den etwas zu kleinen Wert 250 ergeben würde, statt ungefähr 300. Eines ist jedoch wohl sicher, nämlich dass  $10^6 c$  *nicht*  $= 0$  ist, wie man früher wohl glaubte; sondern mindestens etwa 200, sodass in der Folge auch die *Volum*-abhängigkeit von  $a$  keineswegs vernachlässigbar ist. Bei  $0^\circ \text{ C.}$  z.B.  $10^6 a_g$  (bei  $v = \infty$ )  $= 415$ ,  $10^6 a_0 = 300$ .

Was  $x$  und  $b_g$  in obiger Tabelle betrifft, so hat man nach (5<sup>c</sup>):

$$10^{12} x = 10^6 v (\omega \cdot 10^6 v - 10^6 B') - (\omega \cdot 10^6 v) y' - \omega z',$$

was z.B. bei  $p = 300$  atm. ergibt (siehe oben):

$$\begin{aligned} 10^{12} x &= 814000 - 845.4 \times 568.3 - 0.2098 \times 0 &= 333600 \\ &814000 - 845.4 \times 502.7 - 0.2098 \times 50000 &= 378500 \\ &814000 - 845.4 \times 437.1 - 0.2098 \times 100000 &= 423500 \\ &814000 - 845.4 \times 404.3 - 0.2098 \times 125000 &= 446000 \\ &814000 - 845.4 \times 264.6 - 0.2098 \times 232000 &= 541600 \end{aligned}$$

Und da  $10^{12} x = 10^6 b_g (10^6 b_0 + 10^6 c) - 10^6 B' \cdot 10^6 b_0$  ist, so findet man hieraus leicht die oben angegebenen Werte von  $10^6 b_g$ . Aus diesen Werten geht ebenfalls hervor, dass — da  $10^6 b_g = 940 + 75 = 1015$  erwartet werden kann, oder etwas höher (siehe Tabelle V) — der Wert von  $10^6 c$  jedenfalls in der Nähe von 200 liegen wird, und dass der Wert 367, welcher  $10^6 b_g = 949$  ergeben würde, viel zu hoch ist.

Wie man sieht, sind beide Methoden benutzbar, die von Tabelle V und die von VI; dieselben kontrollieren einander gegenseitig. Mit  $10^6 c = 210$  findet man nach Tabelle V  $10^6 b_g = 1058$ ,  $10^6 b_0 = 595$ , während Tabelle VI mit  $10^6 c = 210$  ergibt  $10^6 b_g = 1030$ ;  $10^6 b_0 = 611$ . Der Umstand, dass hier die zweite Methode einen unwahrscheinlichen Wert von  $10^6 c$  (nämlich 367) ergeben würde, möchte vielleicht der Methode von Tabelle V den Vorzug verleihen; speziell wenn die bei den verschiedenen Werten von  $p$  gemessenen Werte (wie bei AMAGAT) keiner genügenden Genauigkeit beanspruchen können.

## VI.

### Die Isotherme von $30^\circ \text{ C.}$ bis 12600 atm.

(BRIDGMAN).

Da  $p$  in  $\text{kg/cm}^2$  gegeben ist, müssen alle Druckwerte durch 1.03323 dividiert werden, um atm. zu erhalten. Weiter ist  $v$  in  $\text{cm}^3/\text{gr.}$  gegeben, sodass zur Reduzierung auf normale Einheiten mit 2.0154 : 22416  $= 0.000089909$  multipliziert werden muss. Für  $10^6 a_g$  ist  $395 + \frac{19.5}{RT} =$

$= 395 + 18 = 413$  genommen ( $RT$  bei  $30^\circ = 1.110$ ). Nehmen wir nun erst  $c=0$ , d.h.  $a$  unabhängig von  $v$ , was — wie wir gesehen haben — nicht richtig ist; aber wir wollen mal sehen, in welchem Masse die Werte von  $b$  geändert werden, wenn man später  $10^6 c = 210$  nimmt, wie oben bei AMAGAT (eigentlich 206 wegen  $10^6 a_g = 412.5$  statt 414.5).

TABELLE VII.  
( $c=0$ ).

$p \text{ kg/cm}^2$	$p^{\text{atm.}}$	$v \text{ cm}^3/\text{g}$	$10^6 v_{\text{norm.}}$	$10^6 v^2$	$\frac{10^6 a}{10^6 v^2}$	$p + \frac{a}{v^2}$	$\frac{10^6 (v-b)}{1110000; \text{ibid.}}$	$10^6 b$	$\frac{1015}{10^6 b} = \frac{450}{1 + \frac{10^6 v}{10^6 b}}$	$\Delta_{\text{form.-gef.}}$
2000	1936	13.89	1249	1.560	269	2205	503	746	746	0
3000	2904	11.64	1047	1.096	384	3287	338	709	710	+ 1
4000	3871	10.52	945.8	0.8945	470	4341	256	690	688	- 2
5000	4839	9.80	881.1	0.7763	541	5380	206	675	672	- 3
6000	5807	9.29	835.3	0.6977	602	6409	173	662	660	- 2
7000	6775	8.87	797.5	0.6360	661	7436	149	648	649	+ 1
8000	7743	8.55	768.7	0.5909	711	8454	131	638	640	+ 2
9000	8711	8.26	742.7	0.5516	762	9473	117	626	632	+ 6
10000	9678	8.01	720.2	0.5187	810	10488	106	614	625	+ 11
11000	10646	7.78	699.5	0.4893	859	11505	96	603	618	+ 15
12000	11614	7.55	678.8	0.4608	912	12526	89	590	610	+ 20
13000	12582	7.32	658.1	0.4331	970	13552	82	576	603	+ 27

Ebenso wie bei AMAGAT nehmen die  $b$ -Werte in Wirklichkeit etwas schneller ab, mit abnehmendem Volum, als die von der Formel gelieferten Werte. Bei  $30^\circ \text{C.}$  ist  $10^6 b_g = 940 + \frac{75}{RT} = 1008$ , sodass 1015 gut passt.

Die Formel für  $b$  ergibt bis 8000 atm.  $10^6 b_0 = 1015 - 450 = \underline{565}$ , welcher Wert also fortwährend geringer ausfällt, wenn das Volum sehr klein wird. (Bei AMAGAT, bis 1400 atm., gab die Formel 595).

Jetzt wiederholen wir die ganze Rechnung für  $10^6 c = 210$ .

TABELLE VIII.

(10<sup>6</sup> c = 210).

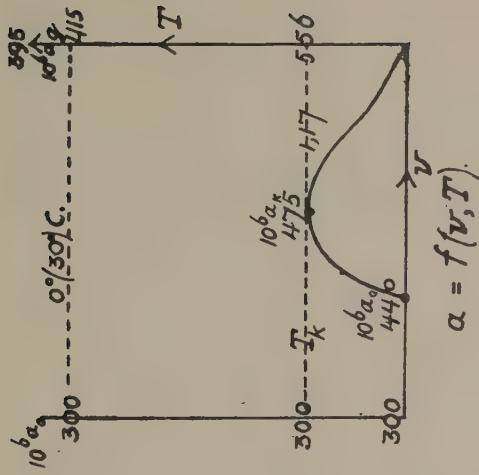
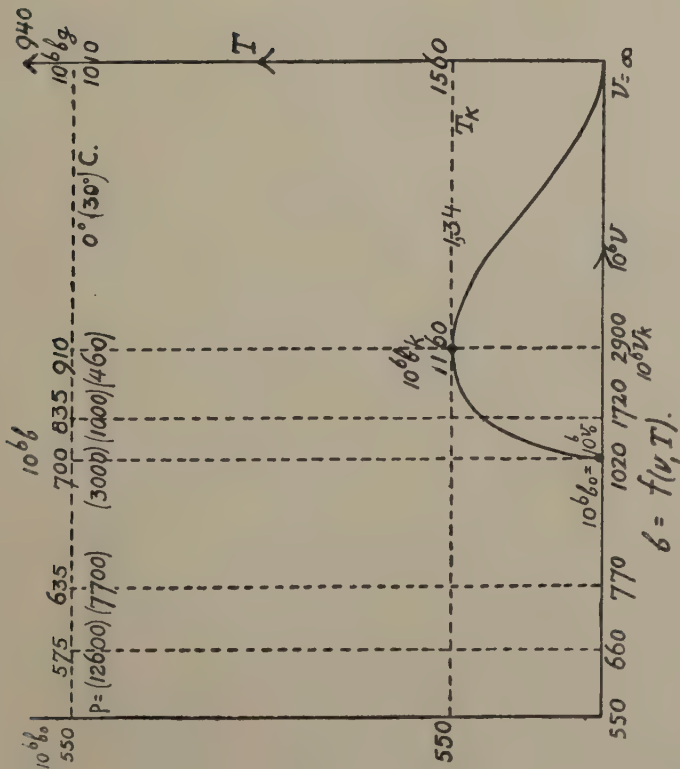
$p \text{ kg/cm}^2$	$10^6 v (v + 210 \cdot 10^{-6})$	$\frac{10^6 a_g}{\text{ibid.}} = \frac{a}{v^2}$	$p^{\text{atm.}} + \frac{a}{v^2}$	$10^6 (v - b)$	$10^6 b$	$10^6 b = \frac{1000}{1 + \frac{440}{10^6 v}}$	$\Delta_{\text{form.-gef.}}$
2000	1.822	227	2163	513	736	740	+ 4
3000	1.316	314	3218	345	702	704	+ 2
4000	1.093	378	4249	261	685	683	— 2
5000	0.9614	430	5269	211	670	667	— 3
6000	0.8731	473	6280	177	659	655	— 4
7000	0.8035	514	7289	152	645	644	— 1
8000	0.7523	549	8292	134	635	636	+ 1
9000	0.7076	584	9295	119	623	628	+ 5
10000	0.6699	616	10294	108	612	621	+ 9
11000	0.6362	649	11295	98	601	614	+ 13
12000	0.6033	685	12299	90	589	607	+ 18
13000	0.5713	723	13305	83	575	599	+ 24

Die Uebereinstimmung ist bei den ersten zwei Beobachtungen etwas weniger gut, aber sonst ungefähr die Gleiche. Für  $10^6 b_0$  findet man jetzt  $1000 - 440 = \underline{560}$ , was nicht viel von 565 verschieden ist.

Jedenfalls kann man sagen, dass eine Formel von der einfachen Form  $b = b_g : \left(1 + \frac{\varphi}{v}\right)$  bis zu etwa 8000 atm. richtig ist.

Zum Schluss rekapitulieren wir in den untenstehenden  $v, T$ -Figuren die oben gefundenen Verhältnisse in Bezug auf  $b$  und  $a$ .

Aus alledem ist nun wohl ersichtlich in wie hohem Masse die Grössen  $a$  und  $b$  der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung von  $T$  und besonders von  $v$  abhängig sind. Diese Abhängigkeit wird jedoch durch





ganz einfache Beziehungen festgelegt, nämlich bei *Wasserstoff* durch

$$\left. \begin{aligned} 10^6 b_g &= 940 + \frac{75}{RT} & ; & & 10^6 a_g &= 395 + \frac{19.5}{RT} \\ b &= \frac{b_g}{1 + c/v} & ; & & a &= \frac{a_g}{1 + c/v} \end{aligned} \right\}$$

welche Beziehungen zum ersten Male von mir angegeben wurden, und woraus man ersieht, dass einerseits die VAN DER WAALS'sche Gleichung mit  $a$  und  $b$  *konstant*, wie man oft noch glaubt, niemals zum Ziele führen kann; und dass andererseits die verwickelten amerikanischen Zustandsgleichungen glücklicherweise nicht nötig sind.

*Tavel sur Clarens* (Schweiz), 1930—1931.

---

**Mathematics.** — *Das Typenproblem und der Adjunktionssatz in der Invariantentheorie linearer Gruppen.* Von R. WEITZENBÖCK.

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

*Einleitung.*

Die zwei schon von F. KLEIN in seinem „Erlanger Programm“<sup>1)</sup> gestellten Aufgaben:

1. „Es ist eine Mannigfaltigkeit und in derselben eine Transformationsgruppe gegeben. Man entwickle die auf die Gruppe bezügliche Invariantentheorie“.

2. „Es sei eine Mannigfaltigkeit und zu ihrer Behandlung eine auf sie bezügliche Transformationsgruppe gegeben. Es werde das Problem vorgelegt, die in der Mannigfaltigkeit enthaltenen Gebilde hinsichtlich eines gegebenen Gebildes zu untersuchen“,

können, wie wir im Folgenden zeigen wollen, für das lineare Gebiet  $n$ -ter Stufe  $G_n$  ( $= (n-1)$ -dimensionaler, linearer Raum), für kontinuierliche Gruppen von linearen homogenen Transformationen in ihm und für algebraische, durch  $n$ -äre Formen darstellbare Mannigfaltigkeiten, gelöst werden.

Ist  $\mathfrak{G}_r$  eine lineare homogene Untergruppe der allgemeinen projektiven Gruppe des Gebietes  $G_n$ , und nennt man ihre Invarianten  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten, so kommt die erste obiger Aufgaben in exakter Formulierung auf Folgendes hinaus: Gegeben sind eine Reihe  $\{F\} = F_1, F_2, \dots$  von  $n$ -ären Grundformen: es ist ein volles System von (ganzen und rationalen)  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten derselben zu ermitteln. Wir werden zeigen, dass dies geschehen kann durch Aufbauen der  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten aus „Invariantentypen“, das sind  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten von höchstens  $n-1$  Linearformen, und dass letzten Endes die Ermittlung dieser Invariantentypen eine Aufgabe der Theorie der *projektiven Invarianten binärer Formen* ist.

Die zweite der obigen Aufgaben lautet in strenger Fassung wie folgt: Im  $G_n$  sind neben den Grundformen  $\{F\}$  weitere  $n$ -äre Formen  $\{G\} = G_1, G_2, \dots$  gegeben, welche die linearen Transformationen einer Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  gestatten und bestimmen. Es sind die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten von  $\{F\}$  zu ermitteln. Wir werden zeigen dass hier in allgemeinsten Weise der „Adjunktionssatz“ gilt: Man erhält alle  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten der Grundformen  $\{F\}$ , wenn man die *projektiven Invarianten* des vereinigten Systems  $\{F\} + \{G\}$  ermittelt.

<sup>1)</sup> „Vergleichende Betrachtungen über neuere geometrische Forschungen“, Erlangen (1872); wieder abgedruckt in: Mathem. Ann. 43 (1893), p. 63—100.

## § 1.

Im Gebiete  $n$ -ter Stufe  $G_n$  ( $(n-1)$ -dimensionaler, projektiver Raum  $R_{n-1}$ ) hat man die Koordinatenreihen: Punktkoordinaten  $x_i$ , Linienkoordinaten  $\pi_{ik}$ , Ebenenkoordinaten  $\pi_{ikl}, \dots$ ,  $G_d$ -Koordinaten  $\pi_{i_1 i_2 \dots i_d}$ ,  $\dots$  und schliesslich  $G_{n-1}$ -Koordinaten oder Raumkoordinaten  $u'_i$ . Eine  $n$ -äre „Grundform“  $F$  ist dann ein Polynom mit einer oder mehrerer dieser Koordinatenreihen, homogen in den Grössen jeder Reihe.

Ist im  $G_n$  eine Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  linearer homogener Transformationen  $x_i = a_i^k x_k$  gegeben, so induziert jede ihrer Transformationen in den verschiedenen Koordinatenreihen und in den Koeffizienten  $A_{ikl}, \dots, B_{ikl}, \dots$  von gegebenen Grundformen  $\{F\} = F_1, F_2, \dots$  ebenfalls lineare homogene Transformationen. Das Hauptproblem der zur Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  gehörigen Invariantentheorie ist dann die Bestimmung eines vollen Systems  $J_1, J_2, \dots, J_m$  von  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten der Grundformen  $F_1, F_2, \dots$ .

Man kann nun ebenso wie bei projektiven Invarianten in dieser allgemeinen Aufgabe die Grundformen  $\{F\}$  durch eine Reihe von *Linearformen* in Punktkoordinaten  $x_i$  und in Raumkoordinaten  $u'_i$  ersetzen: das ist der Grundgedanke der symbolischen Darstellung jeder Grundform  $F$ . Dass dieses Zurückgehen auf Linearformen auch bei  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten möglich ist, beruht erstens darauf, dass jede solche Invariante  $J$  homogen in jeder in ihr enthaltenen Grössenreihe (Koeffizienten- oder Koordinatenreihe) vorausgesetzt werden darf; zweitens auf der Vertauschbarkeit von Polarenprozess und linearer Transformation. Gebraucht man statt der letzteren die infinitesimale Transformation, so besagt dies: Ist  $\phi(\xi)$  eine  $X$ -Invariante, also

$$X(\phi) = \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \alpha_i^x \xi_x = \alpha \cdot \phi$$

identisch in den  $\xi_i$  und ist  $\eta$  eine zu  $\xi$  kogrediente Reihe, so ist auch

$$D_{\xi\eta}(\phi) = \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \eta_i \dots \dots \dots (1)$$

eine  $X$ -Invariante. Wir haben nämlich

$$X D_{\xi\eta}(\phi) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_x} \eta_i \alpha_x^r \xi_r + \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} \alpha_i^r \eta_r = D_{\xi\eta} X(\phi) = \alpha \cdot D_{\xi\eta}(\phi). \quad (2)$$

Daraus folgt weiter, dass auch das symbolische Zerlegen von Formenkoeffizienten in Koeffizientenreihen von (symbolischen) Linearformen gegenüber der Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  invariant ist.

Ist also  $J(A_{ikl}, \dots)$  eine  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante, die die Koeffizienten  $A_{ikl}, \dots$  einer Grundform  $F$  im Grade  $p$  enthält, so polarisieren wir  $J$  mit  $p-1$  Reihen  $B_{ikl}, \dots, C_{ikl}, \dots, \dots$  ( $p-1$ )-mal, bis aus  $J$  eine  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante

$$J_1(A_{ikl}, B_{ikl}, \dots)$$

entsteht, die linear in den  $A_{ikl}, \dots$  linear in den  $B_{ikl}, \dots$  ist. Stellt man

dann die Grundform  $F$  in der üblichen Weise symbolisch dar<sup>1)</sup>, so geht aus  $J_1$  eine  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante

$$J_2(a', b', \dots; a, \beta, \dots)$$

von *Linearformen*  $(a'x) = a'_1 x_1 + a'_2 x_2 + \dots + a'_n x_n, (b'x), \dots$  mit Punktkoordinaten  $x_i$  und  $(au') = a_1 u'_1 + a_2 u'_2 + \dots + a_n u'_n, (\beta u'), \dots$  mit Raumkoordinaten  $u'_i$  hervor:  $J$  ist symbolisch dargestellt und das Zurückgehen von  $J_2$  zu  $J$  ist eindeutig möglich. Man kennt also die Struktur der  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten beliebiger Grundformen, wenn man die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten von beliebig vielen Linearformen mit Koeffizientenreihen  $a', b', \dots$  und  $a, \beta, \dots$  angeben kann.

## § 2.

Die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten beliebig vieler Linearformen mit Koeffizientenreihen  $a', b', \dots$  und  $a, \beta, \dots$  oder, wie wir kürzer sagen wollen, die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten von Reihen  $a', b', \dots, a, \beta, \dots$  bilden die zur Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  gehörigen „*Invariantentypen*“: zum gleichen Typus rechnet man zwei Invarianten dieser Reihen, wenn die eine aus der anderen durch Buchstabenvertauschung hervorgeht<sup>2)</sup>. Ist z. B.  $\mathfrak{G}_r$  die allgemeine projektive Gruppe, so haben wir drei Invariantentypen: die beiden Klammerfaktoren

$$(a' b' \dots g') = \Sigma \pm a'_1 b'_2 \dots g'_n, \quad (a \beta \dots \gamma) = \Sigma \pm a_1 \beta_2 \dots \gamma_n$$

und den Linearfaktor  $(a'a) = a'_1 a_1 + a'_2 a_2 + \dots + a'_n a_n \cdot (b'a)$  oder  $(b'\beta)$  sind vom gleichen Typus wie  $(a'a)$ .

Der Satz, welcher für  $\mathfrak{G}_r$  alle Invariantentypen angibt, wird „*erster Fundamentalsatz*“ (der symbolischen Methode) für  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten genannt. Der sogenannte „*zweite Fundamentalsatz*“ zählt dann die Typen von irreduziblen Syzygien erster Art zwischen den  $\mathfrak{G}_r$ -Invariantentypen auf.

Durch die symbolische Methode ist die Frage nach den  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten beliebiger Grundformen zurückgebracht auf die nach den Invariantentypen bezüglich  $\mathfrak{G}_r$ . Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und alles auf Invariantentypen mit nur einer Art von Reihen, z. B.  $a, \beta, \dots$  (kogredient zu  $x_i$ ) reduzieren. Dies geschieht mit Hilfe von  $(n-1)$ -fältigen Komplexsymbolen<sup>3)</sup>.

Ist

$$J = J(a', \dots; a, \dots). \quad (3)$$

ein Invariantentypus bezüglich  $\mathfrak{G}_r$  und kommt in  $J$  die Reihe  $a'$  im Grade  $q > 1$  vor, so gehen wir vorerst wieder durch  $(q-1)$  maliges Polarisieren mit neuen Reihen  $b', c', \dots$  zu einem

$$J_1 = J_1(a', b', c', \dots; a, \beta, \dots)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. meine „*Invariantentheorie*“, Groningen (1923), S. 91.

<sup>2)</sup> H. WEYL, Mathem. Zeitschr. 20 (1924), S. 134 sagt „*Grundinvarianten*“; E. WANNER, Diss. Zürich (1926) sagt „*Grundinvariantentypen*“ (von Vektoren).

<sup>3)</sup> Vgl. meine „*Invariantentheorie*“, Groningen (1923), S. 88.



über, das *linear* in allen Reihen mit Strich  $a', b', c', \dots$  ist. Jetzt zerlegen wir

$$a'_1 = (-1)^{n-1} \cdot a_2 a_3 \dots a_n, a'_2 = -(-1)^{n-1} \cdot a_1 a_3 \dots a_n, \dots \quad (4)$$

und ebenso bei  $b', c', \dots$ .  $J_1$  geht hierdurch über in die  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante

$$J_2 = J_2(a, b, \dots; a, \beta, \dots) \dots \dots \dots (5)$$

die nur mehr Reihen ohne Strich enthält, wobei unter diesen jetzt auch  $(n-1)$ -fältige Komplexsymbole auftreten können.

Kennt man umgekehrt alle  $\mathfrak{G}_r$ -Invariantentypen (5) mit Reihen  $a, b, \dots, a, \beta, \dots$  so kann man eindeutig zu den Typen (3) zurückkehren. Man hat die Annahme zu machen, dass eine oder mehrere der Reihen  $a, b, \dots$ , zB. die Reihe  $a$   $(n-1)$ -fältige Komplexsymbole sind. Je  $n-1$  Reihen  $a$  hat man dann zu einer Reihe  $a'$  nach (4) zusammen zu ziehen („Übergang“  $a \rightarrow a'$ ), was auf invariante Weise geschehen kann. In den so entstehenden Typen sind diese Übergänge  $b \rightarrow b', c \rightarrow c', \dots$  so lange zu wiederholen, bis keine neuen Typen (3) mehr auftreten.

Wir können uns also weiterhin auf  $\mathfrak{G}_r$ -Invariantentypen beschränken, die nur eine Art von Reihen, z. B.  $a, b, c, \dots$  (ohne Strich) enthalten: geometrisch gessprochen, auf  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten von Punkten (Vektoren)  $x, y, z, \dots, t, \dots$

### § 3.

Sei

$$J = J(x, y, \dots, z, t, \dots) \dots \dots \dots (6)$$

eine  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante der Punkte  $x, y, \dots$ . Treten in  $J$  mehr als  $n$  Reihen auf, so kann man nach einem bekannten Satze <sup>1)</sup>  $J$  als Summe von Polaren von Formen  $J'$  mit höchstens  $n$  Reihen darstellen. Wir können uns also auf diese  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten  $J'$  beschränken. Enthält  $J'$  gerade  $n$  Reihen  $x, y, \dots, z, t$ , so entwickeln wir  $J'$  in eine GORDAN-CAPELLI'sche Reihe <sup>2)</sup> nach Potenzen des Klammerfaktors  $(xy \dots zt)$ :

$$\left. \begin{aligned} J' = & \Sigma \Delta_0 J_0 + (xy \dots zt) \cdot \Sigma \Delta_1 J_1 + \\ & + (xy \dots zt)^2 \cdot \Sigma \Delta_2 J_2 + \dots + (xy \dots zt)^h \cdot \Sigma \Delta_h J_h \end{aligned} \right\} \dots \dots (7)$$

Hier bedeuten  $\Delta_0, \Delta_1, \dots$  zusammengesetzte Polarenprozesse. Die Formen  $J_0, J_1, \dots$  enthalten höchstens  $n-1$  Reihen  $x, y, \dots$  und gehen aus  $J'$  durch Polarisieren und mehrmalige Ausübung des  $\Omega$ -Prozesses von CAYLEY  $\Sigma \pm \frac{\partial^n}{\partial x_1 \partial y_2 \dots \partial t_n}$  hervor. Alle diese Prozesse sind bei  $\mathfrak{G}_r$ -invariant, d. h.  $J_0, J_1, \dots, J_h$  sind selber  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten.

Die Frage nach allen Invariantentypen (6) ist also, wenn man den Klammerfaktor  $(xy \dots zt)$  mit  $n$  Punkten  $x, y, \dots, z$  und  $t$  als besonderen Typus aufzählt (er ist selbst bei allen Gruppen  $\mathfrak{G}_r$  eine Invariante, da er projektiv-invariant ist), zurückgebracht auf die einfachere: Ermittlung aller  $\mathfrak{G}_r$ -Invariantentypen von höchstens  $n-1$  Punkten  $x, y, \dots, z$  <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ebenda, S. 137.

<sup>2)</sup> Hierzu H. WEYL, l.c. 134.

Wenn  $\mathfrak{G}_r$  durch ihre infinitesimalen Transformationen gegeben ist, deren allgemeinste

$$X(f) = \frac{\partial f}{\partial x_i} a_i^k x_k$$

sei, so haben wir bei  $n-1$  Reihen  $x, y, \dots, z$ :

$$X(J) = \frac{\partial J}{\partial x_i} a_i^k x_k + \frac{\partial J}{\partial y_i} a_i^k y_k + \dots + \frac{\partial J}{\partial z_i} a_i^k z_k \dots \quad (8)$$

und die Bestimmung einer Integritätsbasis für alle  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten  $J(x, y, \dots, z)$  wird eine in endlich-vielen Schritten lösbare Aufgabe, wie ich in früheren Mitteilungen gezeigt habe.<sup>1)</sup>

Die Ermittlung der  $X$ -Invarianten  $f(x)$  für einen einzelnen Punkt bei einer einzelnen infinitesimalen Transformation  $X(f)$  reduziert sich auf ein binäres Formenproblem: Berechnung der Semi-Invarianten von binären Grundformen  $\varphi_\mu(x), \varphi_\nu(x), \dots$  der Grade  $\mu, \nu, \dots$ . Die Hinzunahme weiterer Reihen  $y, z, \dots$  ändert hieran nichts; es wird nur die Zahl der binären Grundformen grösser. Neben  $\varphi_\mu(x), \varphi_\nu(x), \dots$  treten dann die gleichartigen Formen  $\varphi_\mu(y), \varphi_\nu(y), \dots, \varphi_\mu(z), \varphi_\nu(z), \dots$  als Grundformen hinzu.

Zusammenfassend können wir also sagen:

*Die Ermittlung der  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten gegebener  $n$ -ärer Grundformen kann zurückgeführt werden auf die Aufstellung aller Invariantentypen bezüglich  $\mathfrak{G}_r$  von höchstens  $n-1$  Punkten  $x, y, \dots, z$  und diese Aufgabe ist letzten Endes ein Problem der projektiven Invariantentheorie binärer Formen.*

#### § 4.

Es seien

$$J_0 = (xy \dots zt), J_1(x, y, \dots, z), J_2(x, y, \dots, z), \dots, J_\rho(x, y, \dots, z) \quad (9)$$

alle Invariantentypen einer beliebigen Anzahl von Punkten  $x, y, \dots$  bezüglich der Gruppe  $\mathfrak{G}_r$ .  $J_0$  enthält genau  $n$  verschiedene Reihen, in  $J_1, J_2, \dots, J_\rho$  kommen höchstens  $n-1$  verschiedene Reihen vor.

Sind  $\{F\} = F_1, F_2, \dots$  gegebene  $n$ -äre Grundformen, die mit den Symbolreihen  $a, b, \dots$  symbolisch dargestellt werden, so erhalten wir nach den Ausführungen der vorigen Paragraphen alle Bausteine für die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten diese Grundformen  $\{F\}$ , wenn wir statt der Reihen  $x, y, \dots$  in (9) die Reihen  $a, b, \dots$  nehmen. Jede  $\mathfrak{G}_r$ -Invariante der  $\{F\}$  kann dann als Summe von Produkten von Typen  $J_\nu(a, b, c, \dots)$  dargestellt werden, wobei diese Produkte selbst auch  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten sind. Wir wollen uns fernerhin auf diese Produkte allein beschränken.

Werden nicht alle Reihen  $x, y, \dots$ , sondern nur einige davon in den  $J_\nu$  durch Reihen  $a, b, \dots$  ersetzt, so erhält man alle  $\mathfrak{G}_r$ -Kovarianten der Grundformen  $\{F\}$  als Produkte von Typen  $J_\nu(a, b, \dots, x, y, \dots)$ . Unter diesen  $\mathfrak{G}_r$ -Kovarianten der  $\{F\}$  sind als extreme Fälle die  $\mathfrak{G}_r$ -Invarianten

<sup>1)</sup> Vgl. diese Proceedings 33, März 1930, S. 227 und S. 232.

(alle Reihen  $x, y, \dots$  ersetzt durch  $a, b, \dots$ ) und die „identischen“  $\mathbb{G}_r$ -Kovarianten (9) (keine Reihe  $x, y, \dots$  ersetzt durch  $a, b, \dots$ ) mit enthalten.

Das Ersetzen von Reihen  $x, y, \dots$  in  $J_\nu(x, y, \dots)$  durch Reihen  $a, b, \dots$  ist durch Polarenprozesse  $D_{xa}, D_{yb}, \dots$  ausführbar, d.h. durch projektiv-invariante Prozesse. Anders ausgedrückt:  $\mathbb{G}_r$ -Invarianten und  $\mathbb{G}_r$ -Kovarianten der Grundformen  $\{F\}$  sind *simultane projektive Invarianten der Formen (9) und der Grundformen  $\{F\}$* .

Dass umgekehrt auch jede projektive Invariante des vereinigten Systems  $\{F\} + \{J_\nu\}$  eine  $\mathbb{G}_r$ -Invariante ist, ist beinahe selbstverständlich. Deuten wir nämlich eine projektive Transformation durch Überstreichen an, so gilt für eine projektive Invariante  $P(F, J)$  des Systems  $\{F\} + \{J_\nu\}$ :

$$P(\bar{F}, \bar{J}_\nu) = \Delta^m \cdot P(F, J_\nu) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Transformationen von  $\mathbb{G}_r$  sind spezielle lineare Transformationen der allgemeinen projektiven Gruppe; deuten wir das transformieren mit Transformationen aus  $\mathbb{G}_r$  durch  $\sim$  an, so gibt (10):

$$P(\tilde{F}, \tilde{J}_\nu) = a \cdot P(F, J_\nu),$$

d.h. es wird, da  $\tilde{J}_\nu = a' \cdot J_\nu$  und  $P(F, J_\nu)$  homogen in den Koeffizienten jedes  $J_\nu$  ist, wenn wir noch  $P(F, J_\nu) = Q(F)$  setzen:

$$Q(\tilde{F}) = a'' \cdot Q(F),$$

oder:  $Q(F)$  ist eine  $\mathbb{G}_r$ -Invariante.

Die Gesamtheit der  $\mathbb{G}_r$ -Komitanten (In- und Kovarianten) des Grundformensystems  $\{F\}$  deckt sich also mit den projektiven Invarianten des erweiterten Grundformensystems  $\{F\} + \{J_\nu\}$ .

Nehmen wir nun als besonderen Fall den, dass die Grundformen  $\{F\}$  Linearformen  $(U'x), (U'y), \dots$  von Raumkoordinaten  $U_i$  sind, deren Koeffizientenreihen gerade die  $n-1$  Reihen  $x, y, \dots, z$  vorstellen. Dann erhalten wir das Resultat, dass die  $n$ -ären Formen (9) keine andren projektiven Kovarianten haben als sich selbst, oder auch: die projektiven Kovarianten einer oder mehrerer der Formen (9) sind durch die Formen (9) selbst gegeben. Die projektiven Invarianten dieser Formen  $J_\nu$  sind natürlich *Zahlen*, die dem Koeffizientenkörper der Formen (9) angehören.

Hieraus folgt als ein wichtiges Ergebnis der sogenannte „Adjunktionsatz“. Wenn wir nämlich die Gruppe  $\mathbb{G}_r$  nicht durch ihre infinitesimalen Transformationen  $X(f)$ , sondern durch  $n$ -äre Formen  $G(x, y, \dots)$  festlegen, die bei den linearen Transformationen von  $\mathbb{G}_r$  und nur bei diesen, invariant bleiben:

$$X(G) \equiv \xi \cdot G\{x, y, \dots\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

so sagen wir auch: die Formen  $G(x, y, \dots)$  „gestatten und bestimmen“ die Gruppe  $\mathbb{G}_r$ . Die Formen  $G$  sind  $\mathbb{G}_r$ -Invarianten, also unter den Formen  $J_\nu$  von (9) enthalten und wir erhalten nach Obigem alle bei  $\mathbb{G}_r$  invarianten Formen  $G'$ , wenn wir von den gegebenen Formen  $G$  die projektiven Kovarianten ermitteln.

Sind ausser den, die Gruppe  $\mathfrak{G}_r$  bestimmenden Formen  $\{G\}$  noch Grundformen  $\{F\}$  gegeben, deren  $\mathfrak{G}_r$ -Komitanten  $P$  zu ermitteln sind, so folgt:  $P =$  projektive Komitante von  $\{F\}$  und  $\{G'\}$ , oder, da  $\{G'\} =$  projektive Kovariante von  $\{G\}$  ist, wird  $P =$  projektive Komitante von  $\{F\} + \{G\}$ . Dies gibt den

*Adjunktionssatz:*

*Ist eine lineare homogene Gruppe kontinuierlicher Transformationen  $\mathfrak{G}_r$  im  $n$ -ären Gebiete dadurch gegeben, dass die gegebenen Formen  $\{G\}$  die Transformationen von  $\mathfrak{G}_r$  gestatten und bestimmen, so erhält man die  $\mathfrak{G}_r$ -Komitanten von Grundformen  $\{F\}$  indem man vom erweiterten Grundformensystem  $\{F\} + \{G\}$  die projektiven Komitanten aufsucht.*

Wir bemerken hierzu noch, dass die Koeffizienten der gegebenen Formen  $\{G\}$  als bekannte Zahlen zu betrachten sind und nicht als frei veränderliche Grössen wie die Koeffizienten der Grundformen  $\{F\}$ , deren  $\mathfrak{G}_r$ -Komitanten gesucht werden.

Formal kann man natürlich beim Aufsuchen der projektiven Komitanten von  $\{F\} + \{G\}$  die Formen  $\{G\}$  durch Symbolreihen  $A, B, \dots$  darstellen. Die projektiven Komitanten von  $\{G\}$  und also auch die von  $\{F\} + \{G\}$  werden dann aber i.A. das Einführen neuer Symbolreihen  $M, N, \dots$  notwendig machen. Eine projektive Komitante der  $\{G\}$ , die für allgemeine  $A, B, \dots$  irreduzibel ist, kann nämlich in Faktoren  $\phi$  zerfallen die ganz sind in den Variablenreihen  $x, y, \dots$  und die Koeffizienten dieser Formen  $\phi$  sind nicht durch die Symbolreihen  $A, B, \dots$  der  $\{G\}$  darstellbar.

---



**Mathematics.** — *Ueber Systeme von linear-homogenen Gleichungen und Ungleichungen.* Von J. G. VAN DER CORPUT.

(Communicated at the meeting of March 28, 1931).

Es bezeichne  $m$  eine natürliche Zahl,  $x$  einen Punkt  $(x', x'', \dots, x^{(m)})$  im  $m$ -dimensionalen Raum; ist  $p$  eine Zahl, so bedeute  $px$  den Punkt  $(px', px'', \dots, px^{(m)})$ ; sind  $x$  und  $\xi$  zwei Punkte  $(x', x'', \dots, x^{(m)})$  und  $(\xi', \xi'', \dots, \xi^{(m)})$ , so möge  $x + \xi$  den Punkt  $(x' + \xi', x'' + \xi'', \dots, x^{(m)} + \xi^{(m)})$  bezeichnen. In dieser Mitteilung ist  $S$  stets ein System von  $l$  Gleichungen und  $r$  Ungleichungen  $\dots f_\lambda(x) = 0$  ( $\lambda = 1, 2, \dots, l$ );  $g_\rho(x) \geq 0$  ( $\rho = 1, 2, \dots, r$ ), wo  $l \geq 0$ ,  $r > 0$  ist,  $f_\lambda(x)$  und  $g_\rho(x)$  Linearformen in  $x', x'', \dots, x^{(m)}$  bezeichnen. Ich bezeichne mit  $R(S)$  den kleinsten linearen Raum, der alle Lösungen von  $S$  enthält.

**Satz 1.**  $R(S)$  kann folgendermassen bestimmt werden:

Ist es unmöglich einen Punkt  $(v_1, v_2, \dots, v_r) \neq (0, 0, \dots, 0)$  mit Koordinaten  $\geq 0$  und einen Punkt  $(u_1, u_2, \dots, u_l)$  mit

$$\sum_{\lambda=1}^l u_\lambda f_\lambda(x) + \sum_{\rho=1}^r v_\rho g_\rho(x) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zu finden, so ist  $R(S)$  der Raum, definiert durch

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l).$$

Sonst betrachte ich alle natürlichen Zahlen  $\varrho_\tau \leq r$  ( $\tau = 1, 2, \dots, t$ ), denen man einen Punkt  $(v_1, v_2, \dots, v_r)$  mit Koordinaten  $\geq 0$  und  $v_{\rho_\tau} > 0$ , und einen Punkt  $(u_1, u_2, \dots, u_l)$  mit (1) zuordnen kann; dann ist  $R(S)$  der Raum definiert durch

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_{\rho_\tau}(x) = 0 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t) \quad . \quad . \quad (2)$$

**Beweis.** Der Spezialfall der zweiten Behauptung mit  $t = 0$  liefert die erste, sodass ich nur die zweite Behauptung zu beweisen brauche. Ich bezeichne mit  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_z$  die natürlichen Zahlen  $\omega_\zeta \leq r$ , die mit keinem  $\varrho_\tau$  zusammenfallen, sodass  $t + z = r$  ist, und ich behaupte dass  $S$  äquivalent mit

$$S' \dots f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_{\rho_\tau}(x) = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, t);$$

$$g_{\omega_\zeta}(x) \geq 0 \quad (\zeta = 1, 2, \dots, z)$$

ist. Denn dass jede Lösung von  $S'$  dem System  $S$  genügt, ist klar, aber auch umgekehrt folgt aus (1) wegen  $v_\rho \geq 0$  und  $v_{\rho_\tau} > 0$ , dass jede Lösung von  $S$  gleichfalls eine von  $S'$  ist.

Es ist unmöglich einen Punkt  $(W_1, W_2, \dots, W_z) \neq (0, 0, \dots, 0)$  mit Koordinaten  $W_\zeta \geq 0$ , und zwei Punkte  $(U_1, U_2, \dots, U_l)$  und  $(V_1, V_2, \dots, V_t)$  mit

$$\sum_{\lambda=1}^l U_\lambda f_\lambda(x) + \sum_{\tau=1}^t V_\tau g_{\rho_\tau}(x) + \sum_{\zeta=1}^z W_\zeta g_{\omega_\zeta}(x) = 0 \quad . \quad . \quad (3)$$

zu finden. Denn wäre  $W_\zeta \neq 0$ , so wäre  $\omega_\zeta$ , nach der Definition der Zahlen  $\rho_\tau$ , eine der Zahlen  $\rho_\tau$ , und das ist in Widerspruch mit der Definition der Zahlen  $\omega_\zeta$ .

Ich behaupte, dass  $R(S)$  der durch (2) definierte Raum ist. Dass jeder Punkt  $x$  mit (2) dem Raum  $R(S)$  angehört, ist klar, aber ich behaupte auch umgekehrt, dass jeder Punkt  $x$  von  $R(S)$  dem System (2) genügt.

Sonst würde eine von  $f_1, f_2, \dots, f_l, g_{\rho_1}, g_{\rho_2}, \dots, g_{\rho_t}$  linear unabhängige Linearform  $F(x)$  existieren, die für jede Lösung  $x$  von  $S'$  den Wert Null hat. Jetzt wende ich den Satz an, den Herr FARKAS<sup>1)</sup> den Grundsatz der einfachen Relationen nennt (mit einer einfachen Relation meint er eine Gleichung  $\varphi = 0$  oder eine Ungleichung  $\varphi \geq 0$ , wo  $\varphi$  eine lineare Form bezeichnet). Dieser Satz besagt: ist die Linearform  $F(x)$  für jede Lösung von  $S'$  grösser als oder gleich Null, dann kann  $F(x)$  auf die Gestalt

$$F(x) = \sum_{\lambda=1}^l U'_\lambda f_\lambda(x) + \sum_{\tau=1}^t V'_\tau g_{\rho_\tau}(x) + \sum_{\zeta=1}^z W'_\zeta g_{\omega_\zeta}(x) = 0 \quad . \quad . \quad (4)$$

mit  $W'_\zeta \geq 0$  gebracht werden. Derselbe Satz, angewendet mit  $-F(x)$  statt  $F(x)$ , gibt hier

$$-F(x) = \sum_{\lambda=1}^l U''_\lambda f_\lambda(x) + \sum_{\tau=1}^t V''_\tau g_{\rho_\tau}(x) + \sum_{\zeta=1}^z W''_\zeta g_{\omega_\zeta}(x) = 0$$

mit  $W''_\zeta \geq 0$ , sodass (3) aus (4) mit

$$U_\lambda = U'_\lambda + U''_\lambda; \quad V_\tau = V'_\tau + V''_\tau; \quad W_\zeta = W'_\zeta + W''_\zeta$$

folgt. Hierin ist

$$W_\zeta = W'_\zeta + W''_\zeta, \quad W'_\zeta \geq 0, \quad W''_\zeta \geq 0 \quad (\zeta = 1, 2, \dots, z),$$

Es ist unmöglich, dass in (3) ein Koeffizient  $W_\zeta \neq 0$  auftritt. Folglich ist

$$W'_\zeta = 0 \quad (\zeta = 1, 2, \dots, z),$$

aber nun geht aus (4) hervor, dass  $F(x)$  linear von  $f_1, f_2, \dots, f_l, g_{\rho_1}, g_{\rho_2}, \dots, g_{\rho_t}$  abhängt, und das war ausgeschlossen, womit der Widerspruch gefunden und Satz 1 bewiesen ist.

**Satz 2.** Sind die in  $S$  vorkommenden Linearformen  $f_\lambda$  und  $g_\rho$  ganzzahlig, so ist  $R(S)$  der kleinste lineare Raum, der alle ganzzahligen Lösungen von  $S$  enthält.

<sup>1)</sup> J. FARKAS, Theorie der einfachen Ungleichungen, Journal für die reine und angewandte Mathematik 124 (1902), S. 1–27; man vergl. S. 8.

**Beweis.** Ein linearer Raum, der alle ganzzahligen Lösungen von  $S$  enthält, enthält auch alle rationalen Lösungen dieses Systems. Ist die Behauptung von Satz 2 falsch, dann existiert also eine Lösung  $x$  von  $S$ , der kein Häufungspunkt der Menge der rationalen Lösungen von  $S$  ist. Bezeichnet  $t$  die Anzahl der verschiedenen  $\varrho$  ( $1 \leq \varrho \leq r$ ) mit  $g_\varrho(x) = 0$ , dann ist  $0 \leq t \leq r$ , und dann kann ich ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$g_1(x) = g_2(x) = \dots = g_t(x) = 0, \quad g_{t+1}(x) > 0, \dots, g_r(x) > 0$$

voraussetzen, da ich sonst nur die Linearformen  $g_\varrho$  untereinander zu vertauschen brauche. Der Punkt  $x$  genügt dann den Gleichungen

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\tau(x) = 0 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t) \quad \dots \quad (5)$$

und den Ungleichungen

$$g_\varrho(x) > 0 \quad (\varrho = t+1, t+2, \dots, r) \quad \dots \quad (6)$$

Alle Lösungen  $X$  von (5) können auf die Gestalt

$$X = \sum_{x=1}^k Y_x A_x \quad \dots \quad (7)$$

gebracht werden, wo die Punkte  $A_x = (A'_x, A''_x, \dots, A_x^{(m)})$  geeignet gewählt sind, und  $Y_1, Y_2, \dots, Y_k$  beliebige Zahlen bezeichnen. Jede Koordinate von  $A_x$  kann geschrieben werden als Quotient von zwei Determinanten, deren Elemente Koeffizienten von  $f_\lambda$  und  $g_\tau$  sind; diese Koeffizienten sind ganzzahlig, sodass die Punkte  $A_x$  rational sind.

Der Punkt  $x$  mit den Eigenschaften (5) und (6) hat die Gestalt

$$x = \sum_{x=1}^k y_x A_x.$$

Bezeichnet  $Y_x$  ( $x = 1, 2, \dots, k$ ) einen rationalen Punkt in der Umgebung von  $y_x$ , dann ist der durch (7) definierte Punkt  $X$  ein rationaler Punkt in der Umgebung von  $x$  mit

$$f_\lambda(X) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\tau(X) = 0 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t),$$

und

$$g_\varrho(X) > 0 \quad (\varrho = t+1, t+2, \dots, r),$$

sodass  $X$  dann eine rationale Lösung von  $S$  ist. Dieses Resultat widerspricht die Annahme, dass  $x$  kein Häufungspunkt der Menge der rationalen Lösungen von  $S$  ist.

**Satz 3.** Sind die in  $S$  vorkommenden Linearformen  $f_\lambda$  und  $g_\varrho$  ganzzahlig, dann kann  $R(S)$  folgendermassen bestimmt werden:

Ist es unmöglich einen Gitterpunkt  $(V_1, V_2, \dots, V_r) \neq (0, 0, \dots, 0)$  mit Koordinaten  $\equiv 0$  und einen Gitterpunkt  $(U_1, U_2, \dots, U_l)$  mit

$$\sum_{\lambda=1}^l U_\lambda f_\lambda(x) + \sum_{\varrho=1}^r V_\varrho g_\varrho(x) = 0 \quad \dots \quad (8)$$

zu finden, so ist  $R(S)$  der Raum, definiert durch

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l).$$

Sonst betrachte ich alle natürlichen Zahlen  $q_\tau \leq r$  ( $\tau = 1, 2, \dots, t$ ), denen man einen Gitterpunkt  $(V_1, V_2, \dots, V_r)$  mit Koordinaten  $\geq 0$  und  $V_{p_\tau} > 0$ , und einen Gitterpunkt  $(U_1, U_2, \dots, U_l)$  mit (8) zuordnen kann; dann ist  $R(S)$  der Raum definiert durch:

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_{p_\tau}(x) = 0 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t) \quad . \quad . \quad (9)$$

**Beweis.** Da die Linearformen  $f_\lambda$  und  $g_p$  ganzzahlig sind, kann man bei gegebenem  $q_\tau$  ( $1 \leq q_\tau \leq r$ ) einen Gitterpunkt  $(V_1, V_2, \dots, V_r)$  mit Koordinaten  $\geq 0$  und  $V_{p_\tau} > 0$ , und einen Gitterpunkt  $(U_1, U_2, \dots, U_l)$  mit (8) dann und nur dann finden, wenn ein Punkt  $(v_1, v_2, \dots, v_r)$  mit Koordinaten  $\geq 0$  und  $v_{p_\tau} > 0$  und ein Punkt  $(u_1, u_2, \dots, u_l)$  mit (1) existieren. Satz 3 folgt also aus Satz 1.

---



**Mathematics.** — *Ueber Diophantische Systeme von linear-homogenen Gleichungen und Ungleichungen.* Von J. G. VAN DER CORPUT.

(Communicated at the meeting of March 28, 1931).

Es bezeichne  $m$  eine natürliche Zahl,  $x$  einen Gitterpunkt  $(x', x'', \dots, x^{(m)})$  im  $m$ -dimensionalen Raum; ist  $p$  eine ganze Zahl, so bedeute  $px$  den Punkt  $(px', px'', \dots, px^{(m)})$ ; sind  $x$  und  $\xi$  zwei Gitterpunkte  $(x', x'', \dots, x^{(m)})$  und  $(\xi', \xi'', \dots, \xi^{(m)})$ , so möge  $x + \xi$  den Punkt  $(x' + \xi', x'' + \xi'', \dots, x^{(m)} + \xi^{(m)})$  bezeichnen. In dieser Mitteilung ist  $S$  stets ein System von  $l$  Gleichungen und  $r$  Ungleichungen

$$S \dots f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\varrho(x) \geq 0 \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r),$$

wo  $l$  und  $r \geq 0$  sind und nicht beide verschwinden,  $f_\lambda(x)$  Linearformen,  $g_\varrho(x)$  ganzzahlige Linearformen in  $x_1, x_2, \dots, x_m$  bezeichnen; mit  $S_0$  meine ich stets das Gleichungssystem

$$S_0 \dots f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\varrho(x) = 0 \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r).$$

**Definition 1.** Ich sage dass  $s$  ganzzahlige Lösungen  $x_1, x_2, \dots, x_s$  von  $S$  eine ganzzahlige Basis von  $S$ , kurz eine Basis von  $S$  bilden, wenn jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S$  auf die Gestalt

$$x = p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_s x_s \dots \dots \dots (1)$$

mit ganzzahligen nicht-negativen Koeffizienten  $p_\sigma$  gebracht werden kann.

Eine Basis von  $S$  mit der Eigenschaft, dass keine Basis von  $S$  mit weniger Elementen existiert, nenne ich eine Minimalbasis von  $S$ . Eine Minimalbasis von  $S$  besteht dann und nur dann aus Null Elementen, wenn der Koordinatenursprung die einzige ganzzahlige Lösung von  $S$  ist.

**Satz 1.** Es sei  $r = 0$ , sodass  $S$  ein System von  $l$  linear-homogenen Gleichungen

$$S \dots f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l)$$

ist. Ich nehme an, dass der Koordinatenursprung nicht die einzige ganzzahlige Lösung von  $S$  ist, sodass die ganzzahligen Lösungen  $x$  von  $S$  einen Modul  $N$  mit Dimensionszahl  $n \geq 1$  bilden.

**Behauptungen.** 1.  $S$  besitzt eine Minimalbasis, die aus  $n + 1$  Zahlen besteht.

2.  $N$  enthält  $n$  Gitterpunkte  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , derart, dass jeder Punkt  $x$  von  $N$  auf die Gestalt

$$x = q_1 a_1 + q_2 a_2 + \dots + q_n a_n$$

mit ganzzahligen Koeffizienten  $q_\nu$  gebracht werden kann, und diese Koeffizienten  $q_\nu$  durch  $x$  eindeutig bestimmt sind.

Die  $n+1$  Punkte

$$x_\nu = q_{\nu 1} a_1 + q_{\nu 2} a_2 + \dots + q_{\nu n} a_n \quad (\nu = 1, 2, \dots, n+1) \quad (2)$$

bilden dann und nur dann eine Minimalbasis von  $S$ , wenn die  $n+1$  Determinanten

$$D_\nu = \begin{vmatrix} q_{\nu+1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{\nu+1,n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ q_{n+1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{n+1,n} \\ q_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{1,n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ q_{\nu-1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{\nu-1,n} \end{vmatrix} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n+1)$$

einen grössten gemeinsamen Teil  $= 1$  besitzen, und entweder alle positiv oder alle negativ sind.

**Vorbemerkung.** Die  $n+1$  Punkte  $-(a_1 + a_2 + \dots + a_n)$ ,  $a_1, a_2, \dots, a_n$  bilden also eine Minimalbasis von  $S$ , da für das System dieser Punkte die Determinanten  $D_\nu$  den Wert 1 besitzen.

**Beweis.** 1. Es mögen die Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  einen grössten gemeinsamen Teiler  $= 1$  haben, und entweder alle positiv oder alle negativ sein.

Es sei  $N'$  der Modul der Punkte

$$v_1 x_1 + v_2 x_2 + \dots + v_{n+1} x_{n+1},$$

wo die Koeffizienten  $v_1, v_2, \dots, v_{n+1}$  alle ganz sind. Wählt man  $v_1 = 0$ , und  $v_\nu$  ( $\nu = 2, 3, \dots, n+1$ ) gleich dem Minor von  $q_{\nu 1}$  in der Determinante

$$D_1 = \begin{vmatrix} q_{2,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{2,n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ q_{n+1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & q_{n+1,n} \end{vmatrix},$$

so erhält man, dass  $N'$  den Punkt

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=2}^{n+1} v_\nu x_\nu &= \sum_{\nu=2}^{n+1} v_\nu \sum_{\sigma=1}^n q_{\nu\sigma} a_\sigma \quad \dots \quad \text{wegen (2)} \\ &= \sum_{\sigma=1}^n a_\sigma \sum_{\nu=2}^{n+1} v_\nu q_{\nu\sigma} = a_1 D_1 \end{aligned}$$

enthält. Auf dieselbe Art zeigt man, dass  $N'$  die Punkte  $a_1, D_2, \dots, a_1, D_{n+1}$ , also, da  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  einen grössten gemeinsamen Teiler  $= 1$  besitzen, auch den Punkt  $a_1$  enthält. Dieselbe Beweisordnung mit  $a_\nu$  statt  $a_1$  ergibt, dass die Punkte  $a_1, a_2, \dots, a_n$  dem Modul  $N'$  angehören, sodasz die Moduln  $N$  und  $N'$  identisch sind.

Hiermit ist bewiesen, dass jeder Punkt  $x$  von  $N$  auf die Gestalt

$$x = v_1 x_1 + v_2 x_2 + \dots + v_{n+1} x_{n+1} \quad \dots \quad (3)$$

mit ganzzahligen Koeffizienten gebracht werden kann. Man hat dann für jedes ganze  $a$

$$x = (v_1 + a D_1) x_1 + (v_2 + a D_2) x_2 + \dots + (v_{n+1} + a D_{n+1}) x_{n+1}; \quad (4)$$

denn es ist

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^{n+1} D_{\nu} x_{\nu} &= \sum_{\nu=1}^{n+1} D_{\nu} \sum_{\sigma=1}^n q_{\nu\sigma} a_{\sigma} \dots \dots \dots \text{wegen (2)} \\ &= \sum_{\sigma=1}^n a_{\sigma} \sum_{\nu=1}^{n+1} D_{\nu} q_{\nu\sigma} = 0. \end{aligned}$$

Da die Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  entweder alle positiv oder alle negativ sind, kann man die ganze Zahl  $a$  so bestimmen, dass die  $n+1$  Koeffizienten  $v_{\nu} + a D_{\nu}$  ( $\nu = 1, 2, \dots, n+1$ ) alle positiv sind, und aus (4) geht nun hervor, dass die Zahlen  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  eine Basis von  $S$  bilden.

Um zu zeigen dass sie eine Minimalbasis von  $S$  bilden, werde ich beweisen, dass  $n$  ganzzahlige Lösungen  $X_1, X_2, \dots, X_n$  von  $S$  keine Basis von  $S$  bilden. Sonst kann man jedem Punkt  $x$  von  $N$   $n$  ganze nicht-negative Zahlen  $V_1, V_2, \dots, V_n$  mit

$$x = V_1 X_1 + V_2 X_2 + \dots + V_n X_n \dots \dots \dots (5)$$

zuordnen. Da die Dimensionszahl von  $N$  gleich  $n$  ist, sind diese Gleichungen linear unabhängig, sind somit die Koeffizienten  $V_1, V_2, \dots, V_n$  bei gegebenem  $x$  eindeutig bestimmt. Wähle ich  $x = -X_1$ , so finde ich als einzige Lösung

$$V_1 = -1, \quad V_2 = V_3 = \dots = V_n = 0,$$

womit der Widerspruch gefunden ist.

Hiermit habe ich gezeigt, dass die Punkte  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  eine Minimalbasis bilden.

2. Es mögen die Zahlen  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  eine Basis von  $S$  bilden.

Sind die  $n+1$  Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  durch dieselbe Primzahl  $p$  teilbar, so existieren  $n$  ganze Zahlen  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , die nicht alle durch  $p$  teilbar sind, mit der Eigenschaft, dass  $p$  ein Teiler der  $n+1$  Zahlen

$$\sum_{\sigma=1}^n c_{\sigma} q_{\nu\sigma} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n+1)$$

ist. Es sei  $c_{\omega}$  nicht durch  $p$  teilbar. Da die Zahlen  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  eine Basis von  $S$  bilden, existieren  $n+1$  ganze Zahlen  $w_1, w_2, \dots, w_{n+1}$  mit

$$\begin{aligned} a_{\omega} &= w_1 x_1 + w_2 x_2 + \dots + w_{n+1} x_{n+1} \\ &= \sum_{\nu=1}^{n+1} w_{\nu} \sum_{\sigma=1}^n q_{\nu\sigma} a_{\sigma} \text{ wegen (2),} \end{aligned}$$

also

$$\sum_{\nu=1}^{n+1} w_{\nu} q_{\nu\sigma} = 0 \text{ oder } 1, \text{ je nachdem } \sigma \neq \omega \text{ oder } = \omega.$$

Hieraus folgt

$$c_{\sigma} = \sum_{\sigma=1}^n c_{\sigma} \sum_{\nu=1}^{n+1} w_{\nu} q_{\nu\sigma} = \sum_{\nu=1}^{n+1} w_{\nu} \sum_{\sigma=1}^n c_{\sigma} q_{\nu\sigma},$$

und das kann nicht, da die rechte Seite durch  $p$  teilbar ist, und die linke Seite nicht. Ich habe somit bewiesen, dass die  $n+1$  Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  einen grössten gemeinsamen Teiler  $= 1$  besitzen, insbesondere dass sie nicht alle verschwinden.

Schliesse ich den Fall, dass die Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  entweder alle positiv, oder alle negativ sind, aus, so kann ich den Gitterpunkt  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$  so wählen, dass im System

$$v_{\nu} + \alpha D_{\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n+1)$$

für jedes  $\alpha$  wenigstens eine negative Zahl vorkommt. Der Punkt

$$x = v_1 x_1 + v_2 x_2 + \dots + v_{n+1} x_{n+1}$$

ist dann eine ganzzahlige Lösung von  $S$ , und jedes System  $(p_1, p_2, \dots, p_{n+1})$  mit

$$x = p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_{n+1} x_{n+1}$$

hat dann die Gestalt

$$p_{\nu} = v_{\nu} + \alpha D_{\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots, n+1),$$

und enthält somit wenigstens eine negative Zahl. Das widerspricht die Annahme, dass die Zahlen  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  eine Basis von  $S$  bilden, sodass die Determinanten  $D_1, D_2, \dots, D_{n+1}$  entweder alle positiv oder alle negativ sind.

Hiermit ist Satz 1 vollständig bewiesen.

**Definition 2.** Ist  $r \geq 1$ , so bezeichne ich mit  $K(S)$  die Menge der Gitterpunkte  $u = (u_1, u_2, \dots, u_r) \neq (0, 0, \dots, 0)$  mit Koordinaten  $\geq 0$ , denen man einen Gitterpunkt  $x$  mit

$$f_{\lambda}(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_{\rho}(x) = u_{\rho} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \quad (6)$$

zuordnen kann, derart dass für jeden Gitterpunkt  $\xi$  mit

$$f_{\lambda}(\xi) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad 0 \leq g_{\rho}(\xi) \leq u_{\rho} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \quad (7)$$

entweder

$$g_{\rho}(\xi) = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, r)$$

oder

$$g_{\rho}(\xi) = u_{\rho} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r)$$

ist.

**Satz 2.** Ist  $r \geq 1$ , so ist die Menge  $K(S)$  endlich.

**Beweis:** Ich nehme an, dass die Menge  $K(S)$  nicht leer ist, da sonst die Behauptung evident ist. Es sei  $u = (u_1, u_2, \dots, u_r)$  irgend ein Punkt dieser Menge, sodass nicht alle Koordinaten von  $u$  verschwinden. In diesem Beweis werde ich eine Linearform  $g_{\eta_s}$  ( $1 \leq \eta_s \leq r$ ) abhängig von  $g_{\eta_1}, g_{\eta_2}, \dots, g_{\eta_{s-1}}$  nennen, wenn  $g_{\eta_s}(x)$  für jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S$  durch die Zahlen  $g_{\eta_1}(x), g_{\eta_2}(x), \dots, g_{\eta_{s-1}}(x)$  eindeutig bestimmt ist. Da  $K(S)$  einen Punkt  $u$  mit (6) enthält, der nicht mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt, ist wenigstens eine der Linearformen unabhängig.

Ich wähle nun  $\omega_1$  ( $1 \leq \omega_1 \leq r$ ) so, dass  $g_{\omega_1}$  unabhängig ist, und ausserdem  $u_{\omega_1}$  möglichst klein ist. Sind die Formen  $g_1, g_2, \dots, g_r$  abhängig von  $g_{\omega_1}$ , so setze ich  $t = 1$ . Sonst wähle ich  $\omega_2$  ( $1 \leq \omega_2 \leq r$ ) so, dass  $g_{\omega_2}$  unabhängig von  $g_{\omega_1}$  ist, und ausserdem  $u_{\omega_2}$  einen möglichst kleinen Wert hat. Sind die Formen  $g_1, g_2, \dots, g_r$  abhängig von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}$ , so setze ich  $t = 2$ ; sonst gehe ich weiter. Auf diese Art finde ich  $t$  verschiedene natürliche Zahlen  $\omega_\tau \leq r$  mit den folgenden zwei Eigenschaften:

Sind  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{\tau-1}$  ( $1 \leq \tau \leq t$ ) festgelegt, so ist  $g_{\omega_\tau}$  eine von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}, \dots, g_{\omega_{\tau-1}}$  unabhängige Form mit minimalem  $u_{\omega_\tau}$ .

Alle Formen  $g_1, g_2, \dots, g_r$  sind abhängig von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}, \dots, g_{\omega_t}$ .

Ich wähle eine beliebige ganzzahlige Lösung  $\xi'$  von  $S$ , die nicht dem System

$$g_\rho(\xi') = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \quad (8)$$

genügt (eine derartige Lösung existiert, da sonst  $K(S)$  leer wäre).

Bei geeignet gewähltem  $\varrho$  ( $1 \leq \varrho \leq r$ ) ist  $g_\rho$  unabhängig und gilt die Ungleichung

$$u_{\omega_1} \leq g_\rho(\xi') \quad (9)$$

Denn sonst wäre für jedes  $\varrho$  mit der Eigenschaft dass  $g_\rho$  unabhängig ist

$$g_\rho(\xi') < u_{\omega_1} \leq u_\rho; \quad (10)$$

und für jedes  $\varrho$  mit der Eigenschaft, dass  $g_\rho$  abhängig ist, wäre

$$g_\rho(\xi') = 0; \quad u_\rho = 0;$$

dann wäre

$$0 \leq g_\rho(\xi') \leq u_\rho \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r)$$

also, da  $u$  der Menge  $K(S)$  angehört, entweder

$$g_\rho(\xi') = 0 \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r)$$

oder

$$g_\rho(\xi') = u_\rho \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r); \quad (11)$$

der erste Fall ist ausgeschlossen, da (8) nicht gilt, und (11) ist mit (10) in Widerspruch.



Ich behaupte jetzt, dass  $t$ , nur vom System  $S$ , also nicht von  $x$  abhängige Zahlen  $C_1, C_2, \dots, C_t$  mit

$$u_{\omega_\tau} \leq C_\tau - 1 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t) \quad (12)$$

existieren. Der Spezialfall mit  $\tau = 1$  dieser Behauptung folgt unmittelbar aus (9) bei geeignet gewähltem  $C_1$ . Ich darf also  $\tau \equiv 2$  voraussetzen, und annehmen, dass die Zahlen  $C_1, C_2, \dots, C_{\tau-1}$  mit

$$u_{\omega_\nu} \leq C_\nu - 1 \quad (\nu = 1, 2, \dots, \tau-1) \quad (13)$$

schon festgelegt sind.

Genügt jede ganzzahlige Lösung  $\xi$  von  $S$  mit

$$g_{\omega_\nu}(\xi) = u_{\omega_\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots, \tau-1) \quad (14)$$

dem System

$$g_\rho(\xi) = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, r), \quad (15)$$

dann gilt (12) mit  $C_\tau = 1$ . Ich darf somit annehmen, dass eine ganzzahlige Lösung  $\xi$  von  $S$  mit (14) existiert, die Eigenschaft (15) nicht besitzt. Zwar hängt  $\xi$  von  $u_{\omega_1}, u_{\omega_2}, \dots, u_{\omega_{\tau-1}}$  ab, aber wegen (13) kommen höchstens  $C_1 C_2 \dots C_{\tau-1}$  verschiedene Systeme  $(u_{\omega_1}, u_{\omega_2}, \dots, u_{\omega_{\tau-1}})$  in Betracht, kann man also  $\xi$  wählen aus einer Menge, die aus höchstens  $C_1 C_2 \dots C_{\tau-1}$  Elementen besteht.

Bei geeignet gewähltem  $\varrho$  ( $1 \leq \varrho \leq r$ ) ist  $g_\rho$  unabhängig von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}, \dots, g_{\omega_{\tau-1}}$ , und gilt die Ungleichung

$$u_{\omega_\tau} \leq g_\rho(\xi) \quad (16)$$

Denn sonst wäre für jedes  $\varrho$  mit der Eigenschaft, den  $g_\rho$  nicht von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}, \dots, g_{\omega_{\tau-1}}$  abhängt

$$g_\rho(\xi) < u_{\omega_\tau} \leq u_\rho; \quad (17)$$

und für jedes  $\varrho$  mit der Eigenschaft, dass  $g_\rho$  von  $g_{\omega_1}, g_{\omega_2}, \dots, g_{\omega_{\tau-1}}$  abhängt, wäre wegen (6) und (14)

$$g_\rho(\xi) = g_\rho(x) = u_\rho;$$

dann wäre

$$0 \leq g_\rho(\xi) \leq u_\rho \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r)$$

also, da  $u$  der Menge  $K(S)$  angehört, entweder

$$g_\rho(\xi) = 0 \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r),$$

oder

$$g_\rho(\xi) = u_\rho \quad (\varrho = 1, 2, \dots, r); \quad (18)$$

der erste Fall ist ausgeschlossen, da (15) nicht gilt, und (18) ist mit (17) in Widerspruch.

Hiermit ist Ungleichung (16) bewiesen, und aus dieser Ungleichung ergibt sich (12) bei geeignet gewähltem  $C_r$ .

Aus (12) geht hervor, dass höchstens  $C_1 C_2 \dots C_t$  verschiedene Systeme  $(u_{\alpha_1}, u_{\alpha_2}, \dots, u_{\alpha_t})$  vorkommen. Da die Linearformen  $g_1, g_2, \dots, g_r$  alle von  $f_\rho, g_{\alpha_1}, g_{\alpha_2}, \dots, g_{\alpha_t}$  abhängen, also die Zahlen  $u_1, u_2, \dots, u_r$  durch  $u_{\alpha_1}, u_{\alpha_2}, \dots, u_{\alpha_t}$  eindeutig bestimmt sind, kommen also höchstens  $C_1 C_2 \dots C_t$  Systeme  $(u_1, u_2, \dots, u_r)$  vor, sodass  $K(S)$  höchstens  $C_1 C_2 \dots C_t$  verschiedene Elemente besitzt.

**Satz 3.** *Es sei  $r \geq 1$ , und es mögen die ganzzahligen Lösungen des Systems*

$$S_0 \dots f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\rho(x) = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, r)$$

*einen  $n$ -dimensionalen Modul bilden.*

**Behauptungen.** 1. Wählt man eine beliebige Basis  $B(S_0)$  von  $S_0$ , und ausserdem eine Gitterpunktmenge  $\mathfrak{B}(S)$ , derart, dass man jedem Punkte  $u$  von  $K(S)$  einen Punkt  $x$  von  $\mathfrak{B}(S)$  mit

$$f_\lambda(x) = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, l); \quad g_\rho(x) = u_\rho \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \quad (19)$$

zuordnen kann, dann ist die Menge  $B(S_0) + \mathfrak{B}(S)$  eine Basis von  $S$ .

2. Die Punkte einer Basis  $B(S)$  von  $S$ , die dem System  $S_0$  genügen, bilden eine Basis von  $S_0$ .

3. Ist  $B(S)$  eine Basis von  $S$ , so kann man jedem Punkt  $u$  von  $K(S)$  einen Gitterpunkt  $x$  von  $B(S)$  mit (19) zuordnen (da  $u$  in  $K(S)$  liegt, also nicht mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt, genügt dieser Punkt  $x$  nicht dem System  $S_0$ ).

4. Wählt man eine beliebige Minimalbasis  $M(S_0)$  von  $S_0$ , und ausserdem eine Gitterpunktmenge  $\mathfrak{M}(S)$  derart, dass man jedem Punkt  $u$  von  $K(S)$  eineindeutig einen Punkt  $x$  von  $\mathfrak{M}(S)$  mit (19) zuordnen kann, dann ist  $M(S_0) + \mathfrak{M}(S)$  eine Minimalbasis von  $S$ .

5. Jede Minimalbasis  $M(S)$  von  $S$  enthält genau 0 bzw.  $n+1$  Punkte, die dem System  $S_0$  genügen, je nachdem  $n=0$  oder  $\geq 1$  ist, und diese Punkte bilden eine Minimalbasis von  $S_0$ .

6. Ist  $M(S)$  irgend eine Minimalbasis von  $S$ , so kann man jedem Punkt  $x$  von  $M(S)$ , der nicht dem System  $S_0$  genügt, eineindeutig einen Punkt  $u$  von  $K(S)$  mit (19) zuordnen.

**Vorbemerkung:** Aus den Sätzen 1 und 3 geht hervor, dass jedes System  $S$  von linear-homogenen Gleichungen und Ungleichungen, wo die in den Ungleichungen vorkommenden Linearformen ganzzahlig sind, eine endliche Basis hat. In diesen Proceedings<sup>1)</sup> hat Herr R. WEITZEN-

<sup>1)</sup> R. WEITZENBÖCK, Die Endlichkeit der Invarianten von kontinuierlichen Gruppen linearer Transformationen, Proceedings 33, (1930), S. 232–242. Gemeint wird hier Satz 6 auf S. 241.

BÖCK mittels des Hilbertschen Basissatzes von dieser Behauptung den Spezialfall mit

$$l=1, \quad r=m, \quad g_\rho(x) = x_\rho \quad (\rho=1, 2, \dots, m)$$

bewiesen, d. h. er hat gezeigt, dass das System

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_m x_m = 0, \quad x_1 \geq 0, \quad x_2 \geq 0, \dots, x_m \geq 0$$

eine endliche Basis besitzt.

**Beweis:** Es bezeichne  $k$  die Anzahl der Elemente von  $K(S)$ .

1. Es mögen  $x_1, x_2, \dots, x_k$  Punkte von  $\mathfrak{B}(S)$  bedeuten mit der Eigenschaft das jedem Punkt  $u = (u_1, u_2, \dots, u_r)$  von  $K(S)$  ein Punkt  $x_\kappa$  mit

$$g_\rho(x_\kappa) = u_\rho \quad (\rho=1, 2, \dots, r)$$

zugeordnet werden kann. Die Punkte von  $B(S_0)$  nenne ich  $X_1, X_2, \dots, X_s$ , und ich nehme an, dass  $B(S_0) + \mathfrak{B}(S)$  keine Basis von  $S$  ist. Ich kann dann eine ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S$  wählen, die nicht auf die Gestalt

$$x = \sum_{\sigma=1}^s P_\sigma X_\sigma + \sum_{\kappa=1}^k p_\kappa x_\kappa \dots \dots \dots (20)$$

mit ganzzahligen nicht-negativen Koeffizienten gebracht werden kann, und ausserdem die Eigenschaft besitzt, dass

$$\sum_{\rho=1}^r g_\rho(x)$$

möglichst klein ist. Folglich genügt  $x$  nicht dem System  $S_0$ ; denn jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S_0$  hat die Gestalt

$$x = \sum_{\sigma=1}^s P_\sigma X_\sigma$$

mit ganzzahligen nicht-negativen Koeffizienten, da  $B(S_0)$  eine Basis von  $S_0$  ist. Der Punkt mit den  $r$  Koordinaten  $g_\rho(x)$  ( $\rho=1, 2, \dots, r$ ) gehört nicht der Menge  $K(S)$  an; denn sonst wäre bei geeignet gewähltem  $\kappa$  ( $1 \leq \kappa \leq k$ ).

$$g_\rho(x) = g_\rho(x_\kappa) \quad (\rho=1, 2, \dots, r),$$

und dann wäre  $x - x_\kappa$  ein Punkt von  $S_0$ , also

$$x = x_\kappa + \sum_{\sigma=1}^s P_\sigma X_\sigma$$

bei geeignet gewählten ganzzahligen Koeffizienten  $\geq 0$ .

Da der Punkt  $(g_1(x), g_2(x), \dots, g_r(x))$  nicht der Menge  $K(S)$  angehört, folgt aus der Definition dieser Menge, dass ein Gitterpunkt  $\xi$  mit

$$f_\lambda(\xi) = 0 \quad (\lambda=1, 2, \dots, l); \quad 0 \leq g_\rho(\xi) \leq g_\rho(x) \quad (\rho=1, 2, \dots, r)$$

und

$$0 < \sum_{\rho=1}^r g_\rho(\xi) < \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x)$$

existiert. Dann ist

$$\sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(\xi) < \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x) \quad \text{und} \quad \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x - \xi) < \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x).$$

Die Punkte  $\xi$  und  $x - \xi$  sind ganzzahlige Lösungen von  $S$ , die wegen der Minimaleigenschaft von  $x$  auf die Gestalt

$$\xi = \sum_{\sigma=1}^s Q_{\sigma} X_{\sigma} + \sum_{x=1}^k q_x x_x \quad \text{und} \quad x - \xi = \sum_{\sigma=1}^s W_{\sigma} X_{\sigma} + \sum_{x=1}^k w_x x_x$$

mit ganzzahligen Koordinaten  $\equiv 0$  gebracht werden können. Hieraus folgt (20) mit

$$P_{\sigma} = Q_{\sigma} + W_{\sigma} \equiv 0 \quad (\sigma = 1, 2, \dots, s); \quad p_x = q_x + w_x \equiv 0 \quad (x = 1, \dots, k),$$

womit der Widerspruch gefunden ist.

Hiermit ist die erste Behauptung bewiesen.

2. Bezeichnen  $X_1, X_2, \dots, X_s$  die Punkte der Basis  $B(S)$ , die dem System  $S_0$  genügen, und  $x_1, x_2, \dots, x_t$  die Punkte von  $B(S)$ , die diesem System  $S_0$  nicht genügen, so kann jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S$ , also a fortiori jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S_0$  auf die Gestalt

$$x = \sum_{\sigma=1}^s P_{\sigma} X_{\sigma} + \sum_{\tau=1}^t p_{\tau} x_{\tau} \dots \dots \dots (21)$$

mit ganzzahligen Koeffizienten  $\equiv 0$  gebracht werden. Da  $x_{\tau}$  dem System  $S_0$  nicht genügt, ist

$$\sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x_{\tau}) > 0 \quad (\tau = 1, 2, \dots, t).$$

Hieraus folgt, dass in (21) alle Koeffizienten  $p_{\tau}$  verschwinden, da sonst

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x) = \sum_{\sigma=1}^s P_{\sigma} \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(X_{\sigma}) + \sum_{\tau=1}^t p_{\tau} \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x_{\tau}) \\ &= \sum_{\tau=1}^t p_{\tau} \sum_{\rho=1}^r g_{\rho}(x_{\tau}) > 0 \end{aligned}$$

wäre. Aus (21) geht somit hervor, dass jede ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S_0$  die Gestalt

$$x = \sum_{\sigma=1}^s P_{\sigma} X_{\sigma}$$

mit ganzzahligen nicht-negativen Koeffizienten hat, sodass die Punkte  $X_1, X_2, \dots, X_s$  eine Basis von  $S_0$  bilden.

3. Es seien  $X_1, X_2, \dots, X_s$  die Punkte der Basis  $B(S)$ , die dem System  $S_0$  genügen, und  $x_1, x_2, \dots, x_t$  die Punkte von  $B(S)$ , die diesem System  $S_0$  nicht genügen, und es gebe einen Punkt  $u$  von  $K(S)$ , derart, dass für kein einziges  $\eta$  ( $1 \equiv \eta \equiv t$ )

$$g_{\rho}(x_{\eta}) = u_{\rho} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \dots \dots \dots (22)$$

ist. Nun existiert eine ganzzahlige Lösung  $x$  von  $S$  mit

$$g_\rho(x) = u_\rho \quad (\rho = 1, 2, \dots, r) \quad (23)$$

Da  $B(S)$  eine Basis von  $S$  ist, hat  $x$  die Gestalt (21) mit ganzzahligen nicht-negativen Koeffizienten. Um jetzt einen Widerspruch zu finden, unterscheide ich vier verschiedene Fälle:

A. Für jedes  $\tau$  ( $1 \leq \tau \leq t$ ) gelte wenigstens eine der Beziehungen

$$p_\tau = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\tau) = 0 \quad (24)$$

Dann folgt aus (21)

$$g_\rho(x) = \sum_{\sigma=1}^s P_\sigma g_\rho(X_\sigma) + \sum_{\tau=1}^t p_\tau g_\rho(x_\tau) = 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, r),$$

und das ist mit (23) in Widerspruch, da  $u$  der Menge  $K(S)$  angehört, somit nicht mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt.

B. Es gebe ein  $\eta$  ( $1 \leq \eta \leq t$ ) mit

$$p_\eta = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\eta) > 0,$$

und für jedes  $\tau \neq \eta$  ( $1 \leq \tau \leq t$ ) gelte wenigstens eine der Beziehungen (24). Dann folgt aus (21)

$$g_\rho(x) = \sum_{\sigma=1}^s P_\sigma g_\rho(X_\sigma) + \sum_{\tau=1}^t p_\tau g_\rho(x_\tau) = g_\rho(x_\eta) \quad (\rho = 1, 2, \dots, r),$$

und das ist wegen (23) ausgeschlossen, da (22) nicht gilt.

C. Es gebe ein  $\eta$  ( $1 \leq \eta \leq t$ ) mit

$$p_\eta \geq 2 \quad \text{und} \quad \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\eta) > 0.$$

Dann genügt der Punkt  $x_\eta$  dem System  $S$ , und gelten die Ungleichungen

$$0 \leq g_\rho(x_\eta) \leq g_\rho(x) \quad (\rho = 1, 2, \dots, r)$$

und

$$0 < \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\eta) < \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x),$$

und das ist ausgeschlossen, da der Punkt mit den  $r$  Koordinaten  $g_\rho(x)$  ( $\rho = 1, 2, \dots, r$ ) der Menge  $K(S)$  angehört.

D. Es gebe zwei verschiedene natürliche Zahlen  $\eta$  und  $\omega$ , beide  $\leq t$  mit

$$p_\eta = p_\omega = 1, \quad \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\eta) > 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\rho=1}^r g_\rho(x_\omega) > 0.$$

Der Beweis in diesem Fall geht genau wie im Fall C.

Hiermit ist der Widerspruch gefunden, also die dritte Behauptung bewiesen.



4. Dass  $M(S_0) + \mathfrak{M}(S)$  eine Basis von  $S$  ist, folgt aus der ersten Behauptung. Nach der zweiten und dritten Behauptung enthält jede Basis  $B(S)$  von  $S$  mindestens  $k$  bzw.  $n+1+k$  Punkte, je nachdem  $n=0$  oder  $\equiv 1$  ist, nämlich wenigstens 0 bzw.  $n+1$  Punkte, die dem System  $S_0$  genügen, und wenigstens  $k$  Punkte, die diesem System nicht genügen. Hiermit ist bewiesen, dass die aus  $k$  bzw.  $n+1+k$  Zahlen bestehende Menge  $M(S_0) + \mathfrak{M}(S)$  eine Minimalbasis von  $S$  ist.

5 und 6. Nach der vierten Behauptung besteht die Minimalbasis  $M(S)$  aus  $k$  bzw.  $n+1+k$  Punkten, je nachdem  $n=0$  oder  $\equiv 1$  ist. Aus der zweiten Behauptung folgt, dass  $M(S)$  mindestens 0 bzw.  $n+1$  ganzzahlige Lösungen von  $S_0$  enthält, und aus der dritten Behauptung geht hervor, dass in  $M(S)$  wenigstens  $k$  Punkte liegen, die dem System  $S_0$  nicht genügen. Folglich enthält  $M(S)$  genau 0 bzw.  $n+1$  Lösungen von  $S_0$ , die nach der zweiten Behauptung eine Basis von  $S_0$ , also nach Satz 1 eine Minimalbasis von  $S_0$  bilden. Ausserdem enthält  $M(S)$  genau  $k$  Punkte, die dem System  $S_0$  nicht genügen, und jedem dieser Punkte kann man, wie aus der dritten Behauptung folgt, eineindeutig einen Punkt  $u$  von  $K(S)$  mit (19) zuordnen.

Hiermit ist Satz 3 bewiesen.

**Satz 4.**  *$S$  besitzt dann und nur dann eine eindeutig bestimmte Minimalbasis, wenn der Koordinatenursprung der einzige Gitterpunkt ist, der dem System  $S_0$  genügt. Ist das der Fall, so ist die Minimalbasis von  $S$  Teilmenge jeder Basis von  $S$ .*

**Beweis:** 1. Es sei der Koordinatenursprung nicht die einzige ganzzahlige Lösung von  $S_0$ . Nach Satz 1, angewendet mit  $S_0$  statt  $S$ , besitzt  $S_0$  dann mehr als eine Minimalbasis, sodass aus der vierten Behauptung von Satz 3 folgt, dass auch von  $S$  die Minimalbasis nicht eindeutig bestimmt ist.

2. Es sei der Koordinatenursprung der einzige Gitterpunkt, der dem System  $S_0$  genügt. Dann ist jede Minimalbasis von  $S_0$  leer. Jedem  $u$  von  $K(S)$  entspricht ein Gitterpunkt  $x$  mit (19), und durch diese Beziehungen (19) ist  $x$  bei gegebenem  $u$  eindeutig bestimmt; denn wären  $x$  und  $x'$  zwei verschiedene Gitterpunkte mit den Eigenschaften (19), dann wäre  $x - x'$  eine nicht mit dem Koordinatenursprung zusammenfallende ganzzahlige Lösung von  $S_0$ . Kann man also jedem Punkt  $x$  einer Gitterpunktmenge  $\mathfrak{M}(S)$  eineindeutig einen Punkt  $u$  von  $K(S)$  mit (19) zuordnen, so ist  $\mathfrak{M}(S)$  eindeutig bestimmt. Aus der fünften und sechsten Behauptung von Satz 3 ergibt sich jetzt, dass  $S$  eine eindeutig bestimmte Minimalbasis besitzt.

Ist  $B(S)$  irgend eine Basis von  $S$ , so existiert nach der dritten Behauptung von Satz 3 eine Teilmenge  $\mathfrak{M}(S)$  von  $B(S)$ , derart dass jedem Punkt  $x$  von  $\mathfrak{M}(S)$  ein Punkt  $u$  von  $K(S)$  mit (19) entspricht. Da die Minimalbasis von  $S_0$  leer ist, ist  $\mathfrak{M}(S)$  nach der vierten Behauptung von Satz 3 eine Minimalbasis von  $S$ , womit Satz 4 vollständig bewiesen ist.

**Physiology.** — *Experimental isolation of myotomes (rhizomers) by means of the method of "remaining motricity".* By G. VAN RIJNBEEK  
(Dedicated to C. S. SHERRINGTON.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

I. *Introduction. Description of method and its testing with the abdominal muscles of the dog.*

*Introduction.* The very complete and detailed knowledge we possess concerning the distribution of the sensory nerve fibres from dorsal spinal roots in the skin in all ordines of vertebrates we owe chiefly to a method designed by SHERRINGTON. In his research in 1896 he „isolated” a given dorsal root by keeping it intact between two or more cranial and caudal roots which he severed.

This operation resulted in an anaesthesia of a large area of skin in the middle of which area a sensitive zone remained. This isolated sensitive strip of skin is the territory of the isolated root; skin rhizomer, root territory or dermatome. This method was called by HENRY HEAD: SHERRINGTON'S „remaining aesthesia” method.

An analogous process was used by me in investigating the motor root innervation of the muscles. The usual way to study the distribution of the ventral roots in the muscles consists chiefly in stimulating a given root separately and noticing the resulting muscular contractions. In this way it can be easily settled whether or not the stimulated root partakes in the motor innervation of a muscle. But in case the muscle is innervated by fibres from more than one root (polymer or pluriradicular) it is difficult to obtain an impression of the way the various roots partake in the innervation of the muscle. The method of stimulation is also useless when an impression of the arrangement of the root territories and their boundaries is desired. Even with muscles that are apparently of so simple a structure as the abdominal muscles I experienced the difficulties named above in a marked manner.

I therefore applied the isolating method which I propose to call “method of remaining motricity” first on this group of muscles in which the peculiarities of innervation were well known to me, and furthermore on the dorsal muscles which are less simple of structure.

A. *Method.* The method consisted in isolating the ventral roots of a single spinal segment between two or three neighbouring cranial and caudal segments in which dorsal and ventral roots where cut in a strictly aseptic operation, exactly as SHERRINGTON did. In some cases I isolated at one side the root of a different segment than at the other side, in order to isolate two different myotomes in a single operation. After this the

wound was closed and healed. After several months, when it was plausible that the motor fibres for the severed roots had totally degenerated, with resulting atrophy of the corresponding muscular sections, I exposed again the spinal cord and the abdominal and dorsal muscles of the trunk. The aim of the investigation was twofold: first I determined in which muscular section stimulating of the isolated root resulted in contraction in the atrophied surroundings; secondly I ascertained whether or not the contracting sections innervated by the isolated root could be determined by inspection.

*B. Description of experiments.* The investigation is up till now concerned with eleven dogs (N. 17, 28, 40, 45, 47, 48, 52, 56, 57, 58, 59 of the continuous series of the abdominal muscles experiments). In those animals resp. *Th* 9, *Th* 10, *Th* 11, *Th* 12, *Th* 13, *LI* was isolated, every time between three or four cranially and caudally severed roots. Those animals were investigated resp. 6, 6½, 9½, 13, 4½, 5½, 7, 2, 2, 16, 2 months after the operation. In all those dogs undeniable analogous facts were discovered together with small individual differences.

### *C. General results.*

#### 1. Condition of muscular section by observation.

As a rule the muscular sections innervated by the severed roots could be recognised as atrophied places in the muscles. As an exception only this atrophy was complete. Usually with the naked eye muscle fibres could be seen in the atrophied parts. This was also demonstrated by direct faradic stimulation; the fibres could be shortened, albeit the contraction was usually slow. But even in the cases in which the muscle was locally changed into a pink fibrous tissue sometimes covered with fat, in which not a single muscle fibre could be seen with the naked eye, nor be demonstrated by faradic stimulation, microscopic control, carried out in some cases by Dr. J. TEN CATE showed a few well preserved muscle fibres to be present. Therefore I was unable to obtain a complete local disappearance of all motility in the degenerated muscle territories analogous to the disappearance of all sensitivity after cutting the dorsal roots. Always rests of muscular tissue could be found.

This may be important as a confirmation of data already known from the general physiology of muscles and nerves and their interrelations and coordination, but those details have little importance for our problems under consideration. For it appeared that the atrophied muscle sections could be distinguished clearly from the normal, and furthermore that they formed well-defined and consecutive areas. The part of the muscle that is innervated by the isolated root is also clearly distinguishable and contrasts with the atrophied territories in which it is lying.

Without any doubt it is possible to distinguish in any of the four abdominal muscles the corresponding rhizomer as a more or less normal muscle zone situated between two atrophied and degenerated territories.

## 2. Behaviour of the muscles investigated during direct stimulation and root stimulation.

When the cord is exposed and the isolated root is stimulated, it appears without any doubt that contraction of the parts that were already recognised by inspection as being normal is the result. This contraction is quick and does not appear to differ in any aspect of an analogous contraction in normal animals. When the electrode was placed in the intra-vertebral space at the place of the severed roots a contraction was sometimes obtained in the atrophied sections next to the preserved myotome. This contraction always was feeble, slow and covering only a small area.

The explanation of this contraction may be perhaps twofold. It is possible to suppose that the centrifugal (motor) paths in the severed root have regenerated. But it is also possible that in those cases the stimulus took an antidrome way along the sensory, proprioceptive nerve fibres and that the contraction belongs to the group of so-called pseudo-motor phenomena (VULPIAN, HEIDENHAIN, ROGOWITCH, SHERRINGTON). The first of those two possibilities is certainly true. For I found stimulation in the intravertebral spaces in the place of the severed root only then resulting in contraction of the degenerated territory when stimulation took place a long time after the cutting (at least 6 months). The same result was obtainable even when the spinal ganglia of the dorsal roots were removed also, as was the case with dog 52, 7 months after the operation. It is not improbable that the efferent (motor) fibres of the severed roots are far enough regenerated by that time to conduct impulses from electric stimulation, but not far enough to conduct the normal impulses from the motor centra to the periphery. This explanation, in the conception of FOERSTERS', seems to be plausible, because in dogs that were stimulated two months after severing the roots no contraction was seen, albeit the spinal ganglia were intact (dog 56, 57) and therefore the optimal conditions of SHERRINGTON's paradoxal pseudo-motor phenomenon being present.

Direct stimulation always demonstrated the red, normal-looking muscle sections to yield quick contractions, the pale, atrophied zones on the other hand yielded only feeble and slow shortening.

### *D. Results of experiments concerning the abdominal muscle wall.*

In the first dogs on which this method was tried out I limited my investigation to the muscles of the abdominal wall with which I was well acquainted from a former series of experiments. This enabled me to test the method of remaining motricity in a well known territory. As an example some data of dog 47 are given here. In this dog *Th* 12 was isolated on the right side, *Th* 13 on the left, between right *Th* 9, 10, 11, 13 and *L* 1 and 2, and left *Th* 10, 11, 12 and *L* 1 and 2. The diagrams given here make the following points clear.



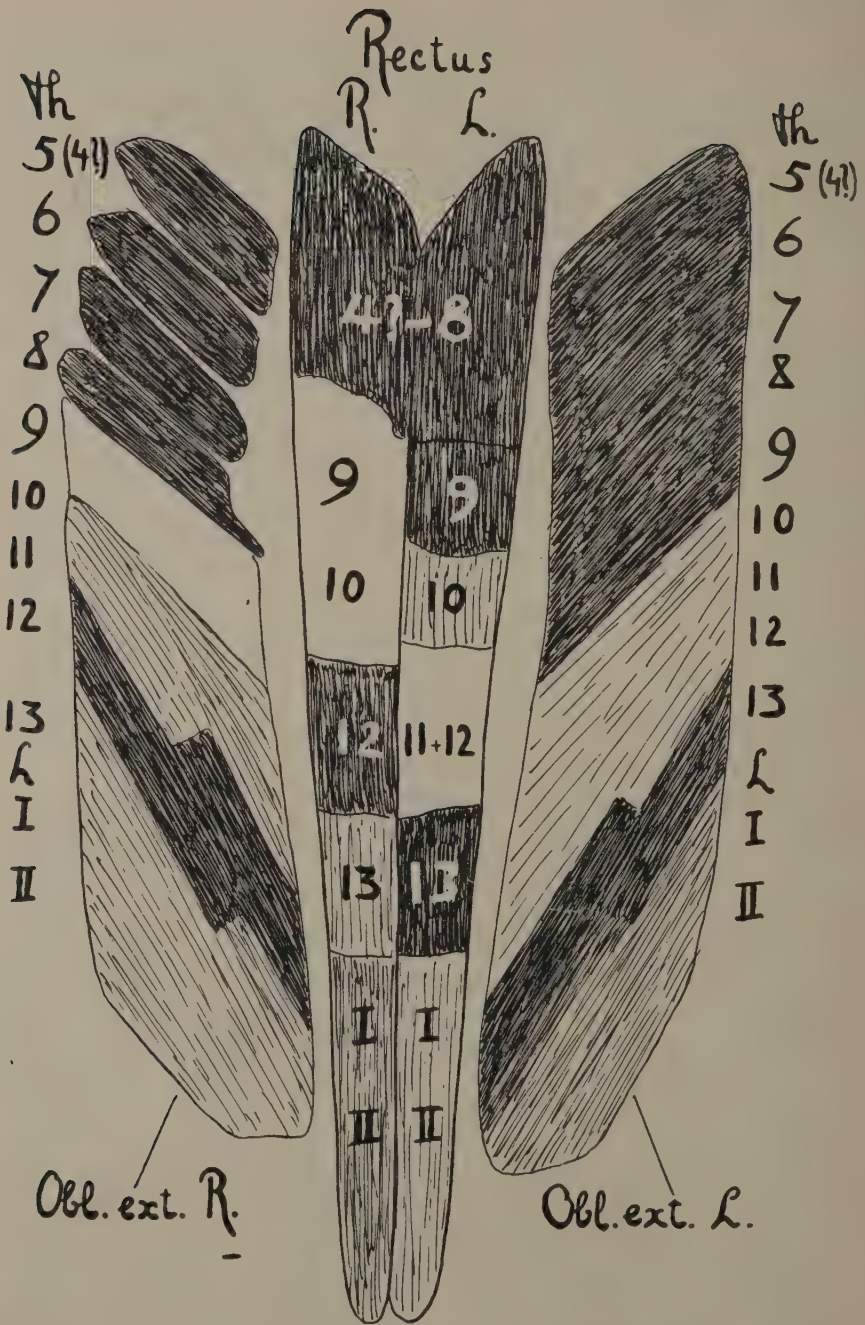


Fig. 1. In the middle rectus abdominis muscle. On both sides the obliquus externus muscle. The dark parts indicate a normal aspect of the muscle. Light parts indicate a marked atrophy, and white very marked atrophy (dog 47). The isolated myotomes Th 12 (right) and Th 13 (left) in both muscles are clearly preserved between craniad and caudad atrophied muscle tissue.



*Rectus.* On the right *M* 4 and on the left *M* 5 clearly preserved in the middle of an extensive atrophied field. (Fig. 1, middle.)

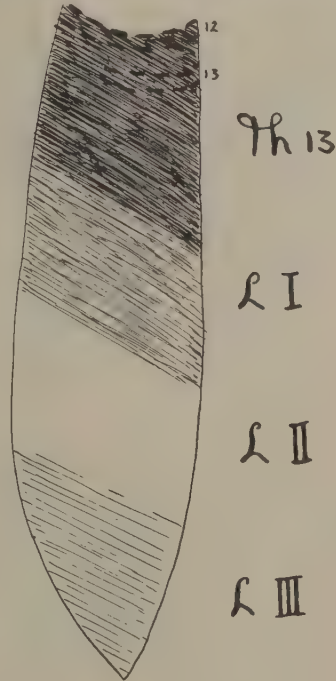
*External oblique muscle.* In the middle of a rather extensive atrophied territory a normal muscle field on both sides remains, the form can be best described as two rectangles with the two long sides partly in contact. Those rectangles represent clearly the two different parts which build up usually the middle rhizomers of this muscle. On the left side this isolated double rhizomer is one segment more caudad than on the right. (Fig. 1, on both sides.)

*Internal oblique muscle.* The picture of this muscle demands a more extensive explanation. The isolated rhizomer (*Th* 13) is on the left the cranial head of the muscle. This is followed by a strongly atrophied territory (*L* 1, 2) the caudal section again consisting of rather normal muscle tissue. (Fig. 2.) The upper part only is somewhat thin.

*Transverse abdominal muscle.* In this muscle the isolation of a rhizomer can be observed clearly. On the right, next to the well preserved *M* 4 of the rectus muscle, is situated the normal *Th* 12, bordered on the cranial side by a totally atrophied territory, on the caudal side by a less marked territory, that is however fairly gone. On the left the situation is the same, but one segment lower. (Fig. 3.)

The same result as in the example described here was obtained with more or less certainty in almost all dogs (17, 28, 47, 48, 52, 56, 57, 58, 59).

This shows therefore the practical usefulness of this method. It is even possible to obtain more clear-cut results than with the pure stimulating method. I draw for instance the attention to Fig. 1 demonstrating the peculiar situation of the two sections of the isolated myotomes *Th* 12 and 13 in the obliquus externus muscle. In the large series of stimulation experiments carried out with this object I never succeeded in demonstrating



### Obl. int. Links

Fig. 2. Left Obliquus internus muscle of the same dog. This muscle is segmentally much shorter than the rectus muscle; the isolated myotome therefore is only bordered caudad by atrophied muscle tissue. The numbers 12 and 13 indicate the homonymous ribs.

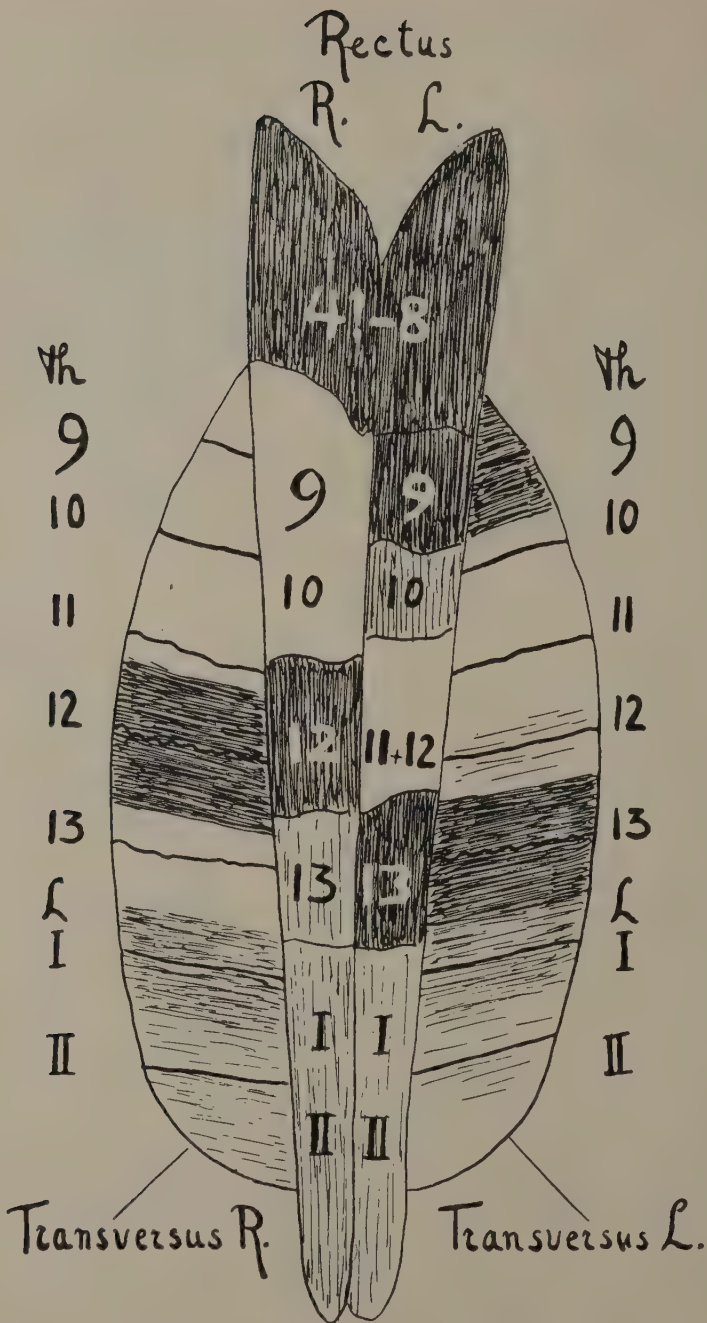


Fig. 3. In the middle part the rectus muscle, on both sides the transversus muscle of the same dog. In the transversus also the preserved myotomes are readily recognised.

as clearly the partial displacement of the dorsal section in regard to the ventral section. Another example may be given here. During my extensive research on the abdominal muscle wall, carried out with Dr. KAISER, doubt had risen concerning the fact, whether in the caudal nonsegmented terminal section of the rectus muscle both myotomes (*L* 1 and 2) which build up this section, really always are situated next to each other in craniocaudal order. Only once or twice we had got the certain impression (Dog 41, 50) that stimulation of the first lumbar root resulted in contraction not only of the cranial part of the terminal section but also in the contraction of a second lateral strip that runs to the insertion on the symphysis. During my isolating experiments it became clear that the situation of *L* 1 and 2 in the unsegmented terminal part is not as simple as was supposed. After cutting *L* 1 (Dog 57) only a lateral corner of the cranial part of this terminal section was atrophied. *L* 2 therefore innervated not only in this case the caudal part but also the medial section of the cranial part. In another experiment (Dog 52) it appeared that after the cutting of *L* 2 the medial corner of the caudal part had atrophied. In this case *L* 1 innervated not only the cranial part but also the lateral corner of the caudal part of the caudal nonsegmented terminal section.

In those cases the method of remaining motricity elicited details that could not be found in other ways (anatomical: by preparation of the nervebranches; physiological: by stimulation of the nerves).

### *Summary of results.*

Allbeit the material on which this investigation is based is not very large as yet, I believe the results, up till now obtained with the method of remaining motricity justify good expectations.

The isolation of the motor territory of a ventral spinal root has succeeded. In this way details may be elicited that cannot be demonstrated as clearly with other methods. The method of the remaining motricity therefore can be used together with other methods for the investigation of polymeric (polyrhizomeric) muscles.

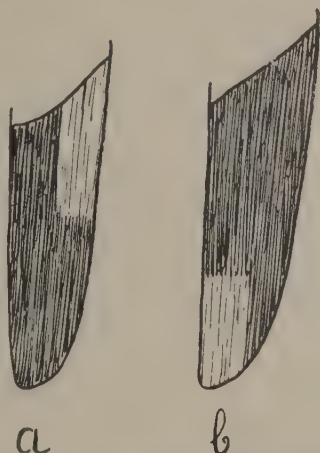


Fig. 4. The caudal non segmented terminal section of the rectus muscle.

A. *L* 1 has been cut, *L* 2 is intact. Result: Atrophy, especially in the lateral corner of the cranial section of the terminal part (Dog 57).

B. *L* 1 is here preserved, *L* 2 has been cut. Result: Atrophy, especially in the medial corner of the caudal part of the terminal section (Dog 52).

A has been drawn as reflected image in order to facilitate comparison.

**Mathematics.** — *Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre du type elliptique.* Par H. BREMEKAMP. (Communicated by Prof. J. C. KLUYVER).

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Une équation aux dérivées partielles, linéaire du second ordre, à deux variables indépendantes, du type elliptique, peut toujours par une substitution réelle être ramenée à la forme

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial x} + 2b \frac{\partial u}{\partial y} + cu = f, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

où  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $f$  désignent des fonctions de  $x$  et  $y$ .

La différence de deux solutions de cette équation satisfait évidemment à

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial x} + 2b \frac{\partial u}{\partial y} + cu = 0. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Sur cette équation M. PICARD <sup>1)</sup> et M. PARAF <sup>2)</sup> ont démontré des théorèmes, qu'on peut regarder comme des généralisations du théorème de DIRICHLET sur l'équation de LAPLACE.

Un des théorèmes de M. PICARD peut être énoncé comme il suit:

Si dans une certaine région  $G$  du plan  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des fonctions analytiques et  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \geq 0$ , si dans une partie de  $G$ , limitée par une courbe fermée  $C$ , appartenant entièrement à  $G$ , la fonction  $u$  est continue avec ses dérivées des deux premiers ordres et satisfait à l'équation (2), si en outre elle se réduit à zéro dans tous les points de  $C$ , alors elle se réduit à zéro dans tout le domaine intérieur à  $C$ .

M. PICARD démontre aussi, que si l'on impose aux fonctions  $a$ ,  $b$ ,  $c$  seulement la condition d'être analytiques, on peut autour de chaque point de  $G$  délimiter un domaine, tel que le théorème est valable, si la courbe  $C$  est intérieure à ce domaine.

On peut remplacer la condition que  $a$ ,  $b$ ,  $c$  soient analytiques par la condition qu'elles soient continues, si l'on impose encore à la fonction  $u$  la condition d'être continue ainsi que ses dérivées premières aussi sur le contour  $C$ .

M. PARAF a démontré que le théorème est encore valable quand on

<sup>1)</sup> Traité d'Analyse T. II. pag. 23.

<sup>2)</sup> Annales de la Faculté des sciences de Toulouse T. VI, H.



exige seulement des fonctions  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , qu'elles soient continues et que  $c$  soit négative dans tous les points intérieurs à  $C$ .

On peut encore se dispenser de la dernière condition, si l'on impose une certaine restriction à la courbe  $C$ . Autour de tout point de  $G$  on peut indiquer un domaine tel, que le théorème est valable si  $C$  est situé entièrement dans ce domaine.

Je me propose de considérer dans cette note quelques cas simples, où la condition de continuité est violée <sup>1)</sup> par ce que les fonctions  $a$ ,  $b$ ,  $c$  deviennent infinies et je veux indiquer des conditions suffisantes pour assurer la validité des théorèmes dans ces cas. Puis je veux traiter des solutions valables dans le domaine extérieur à une courbe fermée.

§ 1. Considérons d'abord le cas d'un point isolé  $P(x_0, y_0)$ , tel que une au moins des fonctions  $a(x, y)$ ,  $b(x, y)$ ,  $c(x, y)$  restant continue dans le voisinage de  $P$ , augmente indéfiniment quand le point  $(x, y)$  tend vers  $P$ . Nous démontrerons pour une courbe fermée  $C$ , située entièrement dans  $G$  et qui contient le point  $P$  dans son intérieur la proposition suivante. Quand l'expression  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c$  est positive ou nulle en tout point intérieur à  $C$  hors  $P$  et que la fonction  $u$

$\alpha$ . est continue avec ses dérivées des deux premiers ordres dans tout le domaine intérieur à  $C$ , à la réserve de  $P$ , et avec ses dérivées premières continue aussi dans les points de  $C$ ,

$\beta$ . satisfait dans ce même domaine à l'équation (2) et se réduit à zéro dans tous les points de  $C$ ,

$\gamma$ . est telle que  $u\sqrt{a}$  et  $u\sqrt{b}$  sont bornés dans le voisinage de  $P$ ,

$\delta$ . et que  $\frac{\partial u}{\partial x}$  et  $\frac{\partial u}{\partial y}$  aussi sont bornés,

alors la fonction  $u$  est nulle dans tout le domaine.

Si seule la fonction  $c$  augmente indéfiniment quand on s'approche de  $P$ , la condition  $\gamma$  n'exige rien de nouveau.

Il s'ensuit de la proposition elle même que la fonction  $u$  ne peut avoir en  $P$  qu'une discontinuité qu'on supprimerait aussitôt en attribuant à  $u$  en ce point aussi la valeur 0. Cependant la réserve du point  $P$  n'est pas sans importance à cause de la conséquence suivante de notre proposition. Il y a au plus une solution de l'équation (1) (ou (2), qui est un cas particulier de (1)) satisfaisant aux conditions  $\alpha$  et  $\gamma$  énoncées ci-dessus et prenant sur  $C$  des valeurs données d'avance.

Quant à la courbe  $C$  nous admettons qu'elle soit telle qu'on peut y appliquer le théorème de GAUSS sur la transformation d'une intégrale de surface en une intégrale de contour.

Pour démontrer la proposition nous n'avons qu'à adapter à notre

<sup>1)</sup> Le cas que ces fonctions sont continues dans un nombre fini de parties du domaine, aux bords desquelles elles passent d'une valeur à une autre a été traité à fond par M. LICHTENSTEIN, Journal für die reine und angewandte Mathematik Bnd. 143 (1913).



cas la démonstration du théorème analogue de M. PICARD.

Considérons

$$\iint u \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial x} + 2b \frac{\partial u}{\partial y} + cu \right) dx dy, \quad \dots \quad (3)$$

l'intégration étant étendue à l'aire intérieure à la courbe  $C$  à l'exclusion d'un cercle de rayon  $r$  autour de  $P$  et cherchons la limite de cette intégrale quand  $r$  décroît indéfiniment. Puisque  $u$  satisfait à l'équation (2) en tout point du domaine d'intégration, l'intégrale est nulle pour toute valeur de  $r$ , donc la limite aussi est nulle. En intégrant par parties nous trouvons

$$\left. \begin{aligned} \int \left\{ u \left( \frac{\partial u}{\partial x} + au \right) dx + u \left( \frac{\partial u}{\partial y} + bu \right) dy \right\} - \\ \iint \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \right) u^2 \right\} dx dy = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Le chemin d'intégration de la première intégrale se compose de la courbe  $C$  et de la circonférence autour du point  $P$  parcourue en sens inverse. La seconde intégrale s'étend à l'aire entre ces deux courbes. L'intégrale sur  $C$  est nulle parce que là on a partout  $u = 0$ , l'intégrale  $\int \left( u \frac{\partial u}{\partial x} dx + u \frac{\partial u}{\partial y} dy \right)$  et aussi l'intégrale  $\int (au^2 dx + bu^2 dy)$  sur la circonférence tendent vers zéro avec  $r$  à cause des conditions  $\gamma$  et  $\delta$ . Nous avons donc

$$\lim_{r=0} \iint \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \right) u^2 \right\} dx dy = 0.$$

Or l'expression  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c$  n'étant pas négative, l'intégrale ne peut jamais être négative et ne peut décroître avec  $r$ , donc elle est toujours nulle d'où il suit que  $u$  est nul dans tout le domaine.

On voit facilement qu'au lieu des conditions que  $u\sqrt{a}$  et  $u\sqrt{b}$  soient bornés on peut se contenter des conditions que  $u^2 a_0$  et  $u^2 b_0$  tendent vers zéro avec  $\varrho$ ,  $\varrho$  désignant la distance de  $P$  au point, où l'on prend la valeur des fonctions,  $a$ ,  $b$  et  $u$ . Si par exemple  $a_0$  et  $b_0$  tendent vers zéro avec  $\varrho$ , ces conditions sont certainement remplies si  $u$  est borné. De même les conditions, que  $\frac{\partial u}{\partial x}$  et  $\frac{\partial u}{\partial y}$  soient bornés peuvent être remplacées par les conditions, que  $\varrho u \frac{\partial u}{\partial x}$  et  $\varrho u \frac{\partial u}{\partial y}$  tendent vers zéro avec  $\varrho$ .

Quand nous substituons à la condition que l'expression  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c$  ne soit pas négative, la condition moins rigoureuse qu'elle ait une borne inférieure dans le domaine intérieur à  $C$  à l'exclusion de  $P$ , nous pouvons

par l'artifice de M. PICARD <sup>1)</sup> prouver, que aussi autour de  $P$  on peut indiquer un domaine, tel que la proposition est valable tant que  $C$  est situé entièrement dans ce domaine.

§ 2. Abordons maintenant le cas, que une au moins des fonctions  $a, b, c$  devient infinie dans tous les points d'une courbe  $C_1$ . Deux cas se présentent, la courbe  $C_1$  peut relier deux points de  $C$  ou bien être située entièrement à l'intérieur de  $C$ . Nous admettons toujours que  $C$  et le domaine à l'intérieur de  $C$  à l'exception des points de  $C_1$  appartiennent à  $G$  et que  $C_1$  a une longueur définie. Nous considérons séparément les parties dans lesquelles le domaine intérieur à  $C$  est partagé par  $C_1$ . Appelons une de ces parties, le contour  $y$  non compris  $D$ . Admettons encore que dans  $D$  on a partout  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \geq 0$ . Alors nous avons la

proposition suivante. Une fonction  $u$ , continue dans  $D$  avec ses dérivées des deux premiers ordres, continue avec ses dérivées premières aussi dans les points de  $C$ , qui appartiennent au contour de  $D$ , satisfaisant dans  $D$  à l'équation (2) et se réduisant à zéro dans les points de  $C$  dont il est question ci-dessus, se réduit à zéro dans tout le domaine  $D$ , si dans le voisinage de  $C_1$  elle est telle qu'on peut trouver un exposant  $\mu > \frac{1}{2}$  pour lequel  $u a^\mu$  et  $u b^\mu$  sont bornés et que  $\frac{\partial u}{\partial x}$  et  $\frac{\partial u}{\partial y}$  aussi sont bornés. Pour le démontrer nous concevons un système de courbes  $C_1(t)$ , toutes situées dans  $D$  (donc n'ayant pas de point commun avec  $C_1$ ) et qui s'approchent indéfiniment de  $C_1$ , quand  $t$  tend vers zéro. Nous considérons l'intégrale (3) étendue au domaine qu'on déduit de  $D$  en prenant la courbe  $C_1(t)$  au lieu de  $C_1$  et nous cherchons la limite pour  $t \rightarrow 0$ . Puisque  $u$  satisfait à l'équation (2) en tous les points du domaine la valeur de l'intégrale est zéro pour chaque valeur de  $t$ , donc la limite aussi est zéro. En intégrant par parties nous arrivons encore à la formule (4), où maintenant la première intégrale s'étend outre à la courbe  $C$  ou à une partie de cette courbe, à la courbe  $C_1(t)$ . L'intégrale sur  $C$  est nulle parce que là on a  $u = 0$ , l'intégrale sur  $C_1(t)$  tend vers zéro avec  $t$  parce que  $u$ ,  $u^2$  et  $bu^2$  tendent vers zéro et la longueur du chemin d'intégration est finie. Puis nous achevons la démonstration comme au § 1.

§ 3. Par l'artifice suivant nous pouvons en certains cas arriver à la démonstration, que des conditions moins rigoureuses quant au caractère de la solution sont suffisantes. d'Après une remarque précédente nous avons à faire attention seulement aux points singuliers de  $a$  et de  $b$ . Nous admettrons qu' aucun point où l'une de ces fonctions devient infinie n'est un zéro de l'autre. Alors si  $u a b$  est borné il en est de même à plus forte raison de  $u a^\mu$  et  $u b^\mu$ , où  $\mu$  est inférieur à 1 mais

<sup>1)</sup> l.c., pag. 24.

peut être supérieur à  $\frac{1}{2}$ . Formons l'équation à laquelle satisfait  $v = uab$ . Elle est

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + 2 \left( a - \frac{1}{ab} \frac{\partial ab}{\partial x} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + 2 \left( b - \frac{1}{ab} \frac{\partial ab}{\partial y} \right) \frac{\partial v}{\partial y} + v F(x, y) = 0, \quad (5)$$

où

$$F(x, y) = -\frac{1}{ab} \left( \frac{\partial^2 ab}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 ab}{\partial y^2} \right) + \frac{2}{a^2 b^2} \left\{ \left( \frac{\partial ab}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial ab}{\partial y} \right)^2 \right\} - \frac{2}{ab} \left( a \frac{\partial ab}{\partial x} + b \frac{\partial ab}{\partial y} \right) + c.$$

À part de  $v = 0$ , cette équation n'a pas de solution satisfaisant aux conditions ordinaires de continuité, se réduisant à zéro dans tous les points de  $C$  et bornée dans tout le domaine considéré. En effet s'il y avait une telle solution, il en suivrait une solution analogue de (2) pour laquelle  $uab$  et par conséquent  $ua''$  et  $ub''$  seraient bornés et qui ne serait pas nulle dans tout le domaine considéré, contrairement aux propositions antérieures.

Nous essayons d'écrire (2) comme une équation de la forme (5), c'est à dire, nous cherchons des fonctions  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  telles que

$$\bar{a} - \frac{1}{a\bar{b}} \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial x} = a, \quad \bar{b} - \frac{1}{a\bar{b}} \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial y} = b \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

et

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{a\bar{b}} \left( \frac{\partial^2 \bar{a}\bar{b}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{a}\bar{b}}{\partial y^2} \right) + \frac{2}{a^2 \bar{b}^2} \left\{ \left( \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial y} \right)^2 \right\} - \\ - \frac{2}{a\bar{b}} \left( a \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial x} + \bar{b} \frac{\partial \bar{a}\bar{b}}{\partial y} \right) + \bar{c} = c, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

continues dans le domaine considéré à l'exception des points où elles deviennent infinies, et telles que  $\frac{\partial \bar{a}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{b}}{\partial y} - \bar{c} \geq 0$ .

Si nous trouvons de telles fonctions nous pouvons appliquer à l'équation (2) le raisonnement fait ci-dessus sur (5).

À l'aide de (6) nous transformons (7) en

$$\bar{a}^2 + \bar{b}^2 + \frac{\partial \bar{a}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{b}}{\partial y} - \bar{c} = a^2 + b^2 + \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \quad . \quad . \quad (8)$$

Un cas spécial simple, où la solution des équations (6) réussit se présente quand  $a$  est fonction de  $x$  seulement et  $b$  de  $y$ . Nous pouvons alors satisfaire à ces équations par des fonctions  $\bar{a}$  de  $x$  seul et  $\bar{b}$  de  $y$  seul. Nous avons alors

$$\bar{a} - \frac{1}{a} \frac{d\bar{a}}{dx} = a.$$

Posant

$$e^{\int_0^x a dx} = A(x) \quad , \quad \int_{x_1}^x \frac{dx}{A} = A(x),$$

nous avons

$$\bar{a} = \frac{1}{A(x) A(x)},$$

où nous avons encore à disposer à volonté de la constante  $x_1$ . Introduisant des notations analogues nous avons aussi

$$\bar{b} = \frac{1}{B(y) B(y)},$$

Il s'agit donc seulement de déterminer les constantes  $x_1$  et  $y_1$ , de sorte que  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  satisfont à la condition  $\frac{\partial \bar{a}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{b}}{\partial y} - \bar{c} \geq 0$ . A l'aide de (8), (9) et (10) nous exprimons cette condition par les coefficients de l'équation (2), comme il suit

$$a^2 + b^2 - \frac{1}{A^2 A^2} - \frac{1}{B^2 B^2} + \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \geq 0.$$

§ 4. La démonstration du théorème de M. PARAF s'appuie sur le fait qu'une solution de l'équation (2) ne peut avoir ni un maximum ni un minimum à l'intérieur du domaine où elle est valable. Cette démonstration aussi peut s'étendre avec quelque modification au cas que les fonctions  $a, b, c$  sont continues excepté dans un nombre fini de points isolés ou dans les points d'un certain lieu géométrique, où elles deviennent infinies. Nous démontrerons que, quand  $c$  est négatif dans tout le domaine considéré, une solution de l'équation (2) satisfaisant aux conditions de continuité énoncées au § 1 et se réduisant à zéro dans tous les points de la courbe  $C$  et dans les points singuliers, se réduit à zéro dans tout le domaine. Il suffit pour ça de démontrer qu'elle ne peut avoir à l'intérieur de  $C$  à l'exception des points singuliers ni un maximum positif ni un minimum négatif. Pour que la fonction  $u$ , satisfaisant aux conditions de continuité énoncées ci-dessus, ait un maximum positif dans un point  $x_0, y_0$ , il est nécessaire (mais évidemment pas suffisant) qu'on a

$$\frac{\partial u(x_0, y_0)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u(x_0, y_0)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial^2 u(x_0, y_0)}{\partial x^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 u(x_0, y_0)}{\partial y^2} \leq 0,$$

mais ces égalités et inégalités, auxquelles il faut ajouter  $u > 0$  et  $c < 0$  sont incompatibles avec l'équation (2). De la même manière on voit l'impossibilité d'un minimum négatif.

§ 5. Passons maintenant à la question, si l'équation (1) peut avoir plus d'une solution continue avec ses dérivées des deux premiers ordres dans tout le domaine extérieur à une courbe fermée  $C$  et qui prend des valeurs données dans les points de  $C$ . Nous admettrons que tout ce domaine appartient à  $G$ , à l'exception éventuellement d'un nombre fini de points ou d'un lieu géométrique de points. La question revient évidemment à savoir, si une solution de (2) dans ce domaine, satisfaisant aux conditions de continuité énoncées ci-dessus dans tout le domaine à la réserve des points singuliers et se réduisant à zéro dans tous les points de  $C$ , se réduit à zéro dans tout le domaine. Spécialement nous voulons indiquer des conditions sur le caractère de la solution à l'infini, suffisantes pour qu'il en soit bien ainsi.

Nous pouvons traiter cette question à l'aide de la substitution  $x = \frac{kX}{X^2 + Y^2}$ ,  $y = \frac{kY}{X^2 + Y^2}$  (inversion), par laquelle, si l'origine des coordonnées est choisie à l'intérieur de  $C$ , le domaine extérieur est représenté sur le domaine intérieur à une certaine courbe fermée. L'équation transformée est

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} + 2k \frac{\partial u}{\partial X} \frac{a(Y^2 - X^2) - 2bXY}{(X^2 + Y^2)^2} + \\ & + 2k \frac{\partial u}{\partial Y} \frac{-2aXY + b(X^2 - Y^2)}{(X^2 + Y^2)^2} + k^2 u \frac{c}{(X^2 + Y^2)^2} = 0 \end{aligned} \right\}, \quad (11)$$

à laquelle nous pouvons appliquer les théorèmes antérieurs s'il est satisfait aux différentes conditions. Ecrivant pour la dernière équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} + 2\alpha \frac{\partial u}{\partial X} + 2\beta \frac{\partial u}{\partial Y} + \gamma u = 0,$$

nous pouvons d'abord remarquer que  $\gamma$  et  $c$  sont de même signe. Puis examinons l'expression  $\frac{\partial \alpha}{\partial X} + \frac{\partial \beta}{\partial Y} - \gamma$ . Exprimant  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  à l'aide des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et introduisant les variables primitives  $x$ ,  $y$ , nous trouvons

$$\frac{\partial \alpha}{\partial X} + \frac{\partial \beta}{\partial Y} - \gamma = \frac{(x^2 + y^2)^2}{k^2} \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \right).$$

Donc

$$\frac{\partial \alpha}{\partial X} + \frac{\partial \beta}{\partial Y} - \gamma \text{ et } \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c$$

sont aussi de même signe.

Parmi les points singuliers de l'équation (11) se trouve le point  $X=0$ ,  $Y=0$ , qui correspond à l'infini du plan  $xy$ . Nous trouvons donc des conditions sur le caractère de la solution à l'infini pour pouvoir appliquer les propositions antérieures. Si  $a$  et  $b$  restent finis quand le point  $x$ ,  $y$  s'éloigne indéfiniment,  $u^2 a \sqrt{X^2 + Y^2}$  et  $u^2 \beta \sqrt{X^2 + Y^2}$  tendront



vers zéro avec  $X$  et  $Y$  quand  $\frac{u^2}{\sqrt{X^2 + Y^2}}$  tend vers zéro, c'est à dire si  $u^2 \sqrt{x^2 + y^2}$  tend vers zéro quand le point  $(x, y)$  s'éloigne indéfiniment. Pour transformer les conditions que  $u \frac{\partial u}{\partial X}$  et  $u \frac{\partial u}{\partial Y}$  tendent vers zéro quand le point  $(X, Y)$  tend vers l'origine, nous avons

$$\frac{\partial u}{\partial X} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{k(Y^2 - X^2)}{(X^2 + Y^2)^2} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{2kXY}{(X^2 + Y^2)^2}$$

et 
$$\frac{\partial u}{\partial Y} = -\frac{\partial u}{\partial x} \frac{2kXY}{(X^2 + Y^2)^2} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{k(X^2 - Y^2)}{(X^2 + Y^2)^2}.$$

Nous en déduisons, que ces conditions sont remplies si  $u \frac{\partial u}{\partial x} \sqrt{x^2 + y^2}$  et  $u \frac{\partial u}{\partial y} \sqrt{x^2 + y^2}$  tendent vers zéro quand le point  $(x, y)$  s'éloigne indéfiniment.

§ 6. Nous arrivons à la même proposition par l'application directe de la méthode du § 1. Considérons encore

$$\iint u \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial x} + 2b \frac{\partial u}{\partial y} + cu \right) dx dy,$$

étendue cette fois au domaine entre la courbe  $C$  et une circonférence de rayon  $R$  l'entourant toute entière et cherchons la limite quand  $R$  croît indéfiniment. Admettons d'abord pour simplifier, qu'il n'y a pas de points singuliers des fonctions  $a, b, c$  dans ce domaine. Puisque  $u$  satisfait à (2) dans tout le domaine d'intégration la valeur de l'intégrale est zéro et nous trouvons en intégrant par parties

$$\iint \left\{ u \left( \frac{\partial u}{\partial x} + 2au \right) dx + u \left( \frac{\partial u}{\partial y} + 2bu \right) dy \right\} - \\ - \iint \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \right) u^2 \right\} dx dy = 0,$$

la première intégrale étant prise sur la courbe  $C$  et en sens invers sur la circonférence de rayon  $R$ . Puisque sur  $C$   $u = 0$ , la première partie est nulle et nous arriverons aux mêmes conclusions qu'au § 1, si l'intégrale sur la circonférence tend vers zéro quand  $R$  augmente indéfiniment. Pour ça il suffit, que  $Ru \left( \frac{\partial u}{\partial x} + 2au \right)$  et  $Ru \left( \frac{\partial u}{\partial y} + 2bu \right)$  tendent vers zéro quand  $R$  augmente indéfiniment, donc par exemple que  $a$  et  $b$  sont bornés et  $Ru^2$ ,  $Ru \frac{\partial u}{\partial x}$ ,  $Ru \frac{\partial u}{\partial y}$  tendent vers zéro. Nous avons donc la proposition suivante.

Si dans le domaine extérieur à la courbe fermée  $C$   $a, b$  et  $c$  sont

continus, si en outre  $a$  et  $b$  sont bornés et qu'on a dans tout ce domaine  $\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - c \geq 0$ , alors l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2a \frac{\partial u}{\partial x} + 2b \frac{\partial u}{\partial y} + cu = f(x, y)$$

a au plus une solution prenant dans les points de  $C$  des valeurs données d'avance et telle que  $Ru^2$ ,  $Ru \frac{\partial u}{\partial x}$  et  $Ru \frac{\partial u}{\partial y}$  tendent vers zéro, quand  $R$  augmente indéfiniment.

Quand il y a dans le domaine des points ou des lieux de points, où les fonctions  $a, b, c$  deviennent infinies on peut les traiter comme c'est expliqué au §§ 1 et 2.

Nous trouvons une proposition un peu différente par la méthode de M. PARAF. Il n'y a rien à changer aux raisonnements du § 4 pour prouver la proposition suivante. Soient  $a, b, c$  des fonctions continues dans le domaine extérieur à une courbe fermée  $C$ , excepté aux points  $P_1 \dots P_n$  et aux points des courbes  $C_1 \dots C_m$ , où une au moins de ces fonctions devient infinie et soit  $c$  partout dans ce domaine négatif, soit  $u$  une fonction continue avec ses dérivées des deux premiers ordres dans tout le domaine à la réserve des points singuliers et avec ses dérivées premières continue aussi dans les points de  $C$ , satisfaisant à l'équation (2) dans tout le domaine à l'exception toujours des points singuliers (où l'équation n'a pas de sens), et se réduisant à zéro dans tous les points de la courbe  $C$ , dans les points  $P_1 \dots P_n$ , dans les points des courbes  $C_1 \dots C_m$  et à l'infini, alors  $u$  se réduit à zéro dans tout le domaine.

**Mathematics.** — *Dimensionstheorie und Cartesische Räume.* By  
W. HUREWICZ. (Communicated by Prof. L. E. J. BROUWER.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Auf Grund unserer geometrischen Anschauung scheint es evident, dass man jedes eindimensionale („fadenförmige“) Gebilde derart auf die Ebene legen kann, dass die *mehrfach überdeckten* Punkte der Ebene, falls sie überhaupt auftreten bloss eine kontinuumfreie („punktförmige“) Menge ausmachen. Analog wird man auf die Vermutung geführt, dass jedes *zwei-dimensionale* Gebilde in den Euklidischen  $E_3$  eingebettet werden kann solchermassen, dass die dabei mehrfach bedeckten Punkte ein höchstens *eindimensionales* Gebilde liefern. Präzise Formulierung dieser anschaulichen Tatsachen und ihre Verallgemeinerung auf beliebige Dimensionen führt zu dem Theorem, auf dessen Beweis wir hier nicht eingehen können:

*Ein kompakter Raum von einer endlichen Dimension  $n$  kann für jede natürliche Zahl  $k$  eindeutig und stetig auf eine Teilmenge des Cartesischen Zahlenraumes  $E_{n+k}$  abgebildet werden, so dass 1. jeder Bildpunkt nur endlich-vielen Originalpunkten zugeordnet ist und dass 2. jene Punkte im  $E_{n+k}$ , die mehr als einen Originalpunkt besitzen, eine höchstens  $(n-k)$ -dimensionale Menge bilden (unter der Menge von einer negativen Dimension ist die leere Menge zu verstehen).*

*Bemerkungen.*

a. Der Nachdruck des Theorems liegt natürlich auf der Forderung 2. Immerhin wäre der Satz ohne Bedingung 1. für  $k < 2n + 1$  trivial (die Abbildung des gegebenen  $n$ -dimensionalen Raumes auf einen einzigen Punkt des  $E_{n+k}$  genügt nämlich der Bedingung 2.).

b. Es kann gezeigt werden, dass unter den Bedingungen 1. und 2. die Bildmenge im  $E_{n+k}$  dieselbe Dimension  $n$  hat wie der Originalraum.

c. Im Falle  $k = 2n + 1$  bekommt man das bekannte *Mengersche Theorem*, wonach ein kompakter  $n$ -dimensionaler Raum ein-eindeutig und stetig (also topologisch) auf eine Teilmenge des  $E_{2n+1}$  abbildbar ist.

d. Im Falle  $k = 2n$  behauptet das Theorem die Existenz einer Abbildung des  $n$ -dimensionalen Raumes auf einen Teil des  $R_{2n}$  bei der (unter Wahrung der Bedingung 1.) die mehrfachen Punkte eine höchstens *null-dimensionale* Menge bilden. Es zeigt sich nun, dass man das Wort „null-dimensional“ sogar durch „abzählbar“ ersetzen kann, was eine wesentlich schärfere Aussage ergibt.

Endlich sei noch bemerkt: Über das angeführte Theorem hinaus gilt die Behauptung: *Jede stetige Abbildung  $f$  des  $n$ -dimensionalen kompakten*

Raumes  $R$  auf eine Teilmenge des  $E_{n+k}$  kann durch beliebig kleine Modifikation in eine Abbildung überführt werden, die den Forderungen 1. und 2. genügt. Genauer gesprochen: Es gibt für jede positive Zahl  $\varepsilon$  eine Abbildung  $f'$  mit den Eigenschaften 1. und 2., so dass für jeden Punkt  $x$  von  $R$  der Abstand zwischen Bildpunkte  $f(x)$  und  $f'(x)$  kleiner ist als  $\varepsilon$ . Man kann dies auch so ausdrücken: Die Abbildungen mit den Eigenschaften unseres Theorems liegen in der Gesamtheit aller stetigen Abbildungen von  $R$  auf  $E_{n+k}$  überall dicht.

Für den Spezialfall  $k = 2n + 1$  hat man: Jede stetige Abbildung von  $R$  auf eine Teilmenge des  $E_{2n+1}$  kann durch willkürlich kleine Modifikation zu einer topologischen Abbildung gemacht werden. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass durch diese Eigenschaft die höchstens  $n$ -dimensionalen Räume charakterisiert sind (d.h. die Aussage trifft für keinen Raum von einer Dimension  $> n$  zu).

\*) Wegen dieses ausserordentlich wichtigen Satzes vgl. Menger, *Dimensionstheorie* (1928) S. 296, wo der Beweis für den Spezialfall  $n=1$  angegeben wurde, während für den allgemeinen Fall nur eine Beweisskizze angegeben wurde. Einen von der obigen Skizze unabhängigen strengen Beweis gab G. NÖBELING, *Math. Ann.* 104, S. 71). Aus seiner Beweismethode, welche im wesentlichen auf der an ALEXANDROFF anschliessenden Ersetzung der Mengen durch benachbarte gleichdimensionale Komplexe beruht, zog ich für den Beweis meines Einbettungssatzes den allergrössten Nutzen.

Zusatz zur Note: *Dimensionstheorie und Cartesische Räume*, von Dr. W. HUREWICZ.

Was den Beweis unseres Theorems anbetrifft, wollen wir wenigstens den Grundgedanken in einigen Worten andeuten: sei  $R$  ein kompakter höchstens  $n$ -dimensionaler Raum, versehen mit einer bestimmten Metrik. Wir betrachten die Gesamtheit  $\mathfrak{M}$  aller stetigen Abbildungen  $f$  von  $R$  auf Teilmengen des  $E_{n+k}$  (bei festem  $k$ ). Indem wir für je zwei dieser Abbildungen  $f$  und  $f'$  auf naheliegende Weise einen Abstand definieren (nämlich als die obere Grenze der Punktabstände zwischen  $f(x)$  und  $f'(x)$  wo  $x$  alle Punkte von  $R$  durchläuft) wird die Menge  $\mathfrak{M}$  zu einem metrischen Raum, und zwar ist dieser Raum, wie leicht ersichtlich, vollständig, d.h. jede CAUCHY'sche Folge konvergiert. Sei jetzt  $\mathfrak{G}_0$  die Menge aller Abbildungen  $f$ , denen die Eigenschaft 2. des Theorems zukommt. Ferner verstehen wir für jede Zahl  $\varepsilon > 0$  unter  $\mathfrak{G}_\varepsilon$  die Menge aller Abbildungen  $f$  mit der folgenden Eigenschaft: Jene Bildpunkte, deren Originalmengen Durchmesser  $> \varepsilon$  haben, bilden eine höchstens  $(n-k)$ -dimensionale Punktmenge. Unter Benützung der grundlegenden Tatsachen der Dimensionstheorie zeigt man: 1. Für jedes  $\varepsilon$  ist  $\mathfrak{G}_\varepsilon$  ein  $\mathfrak{G}_\delta$  (Durchschnitt von abzählbar-vielen offenen Mengen) im metrischen Raum  $\mathfrak{M}$ . 2.  $\mathfrak{G}_0$  ist der Durchschnitt der unendlichen Folge  $\mathfrak{G}_1, \mathfrak{G}_{1/2}, \mathfrak{G}_{1/3}, \dots$  (bei diesen beiden Behauptungen wird von dem speziellen Charakter des Bildraumes  $E_{n+k}$  noch kein Gebrauch gemacht).

Unter Benützung eines Gedankens von NÖBELING (siehe Fussnote) lässt sich nun weiter zeigen: 3. Für jedes  $\varepsilon$  liegt die Menge  $\mathfrak{G}_\varepsilon$  im Gesamttraum  $\mathfrak{M}$  dicht. Aus diesen drei Tatsachen zusammen folgt auf Grund der bekannten mengentheoretischen Sätze über vollständige Räume: Die Menge  $\mathfrak{G}_0$ , also die Menge der Abbildungen mit der Eigenschaft 2. liegt in  $\mathfrak{M}$  dicht:

Auf eine ganz ähnliche Weise beweist man: Wählt man die natürliche Zahl  $m$  hinreichend gross (und zwar genügt es  $m > n/k$  zu nehmen) dann ist die Gesamtheit  $\mathfrak{N}$  aller Abbildungen, bei denen sämtliche Originalmengen einzelner Punkte aus höchstens  $m$  Punkten bestehen, ein in  $\mathfrak{M}$  überall dichtes  $\mathfrak{G}_\delta$ . Infolgedessen ist auch der Durchschnitt von  $\mathfrak{N}$  mit  $\mathfrak{G}_0$  und somit die Menge der Abbildungen, die simultan den Forderungen 1. und 2. genügen, in  $\mathfrak{M}$  dicht, also sicher nicht leer.

**Mathematics.** — „Die Hardy-Littlewoodsche Umkehrung des Abelschen Stetigkeitssatzes in der intuitionistischen Mathematik“. By M. J. BELINFANTE. (Communicated by Prof. L. E. J. BROUWER).

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

In diesem Artikel gebe ich einen ausführlichen intuitionistischen Beweis für die Hardy-Littlewoodsche Umkehrung des Abelschen Stetigkeitssatzes. Dieser Beweis schliesst sich ganz dem von KARAMATA vereinfachten Landauschen Beweis an, welcher nur an einer Stelle einer kleinen Abänderung bedarf, damit er auch in der intuitionistischen Theorie gültig bleibt. Die Anwendung des Mittelwertsatzes aus der Differentialrechnung ist nämlich, wie aus einfachen Beispielen ersichtlich, in der intuitionistischen Mathematik nicht ohne weiteres gestattet.

Neben diesem „positiven“ Hardy-Littlewoodschen Satz werden die analogen Theoreme entwickelt für die in der klassischen Theorie nicht existierenden Begriffe der negativ-konvergenten Reihen und negativ-limitierten Folgen. Diese Nebensätze folgen den positiven Vorbildern. Die Erweiterung auf mehrfache negative Konvergenz ist nur angedeutet.

Für die intuitionistische Theorie der unendlichen Reihen vergleiche man folgende Arbeiten:

1. L. E. J. BROUWER. Ueber die Bedeutung des Satzes vom ausgeschlossenen Dritten in der Mathematik, insbesondere in der Funktionentheorie. Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. 154, S. 1—7.

2. M. J. BELINFANTE. Zur intuitionistischen Theorie der unendlichen Reihen. Sitzungsberichte der Preuss. Ak. der Wissensch. 1929, S. 639—660.

3. M. J. BELINFANTE. Absolute Konvergenz in der intuitionistischen Mathematik. Proceedings Amsterdam. Vol. XXXIII, S. 1180—1184.

4. M. J. BELINFANTE. Ueber eine besondere Klasse von non-oszillierenden Reihen. Vol. XXXIII, S. 1170—1179.

## § 1.

**Satz I.** Es sei  $a_n \geq 0$  und  $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$  für  $0 < x < 1$  positiv konvergent.

a. Aus  $\lim_{x \rightarrow 1} (1-x)f(x) = s$  folgt  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (a_1 + a_2 + \dots + a_n) = s$ .

b. Aus  $\lim_{x \rightarrow 1} (1-x)f(x) = s$  folgt  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (a_1 + a_2 + \dots + a_n) = s$ .

c. Aus  $\lim_{x \rightarrow 1} (1-x)f(x) = (s', s'', \dots, s^{(p)})$  folgt  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (a_1 + a_2 + \dots + a_n) = (s', s'', \dots, s^{(p)})$ .



**Satz II.** Es sei  $na_n < c$  und  $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$  für  $0 < x < 1$  positiv konvergent.

- a. Aus  ${}^+ \lim f(x) = s$  folgt dass  $\Sigma a_n$  positiv konvergiert zu  $s$ .  
 b. Aus  ${}^- \lim f(x) = s$  folgt dass  $\Sigma a_n$  negativ konvergiert zu  $s$ .  
 c. Aus  ${}^- \lim f(x) = (s', s'', \dots s^{(p)})$  folgt dass  $\Sigma a_n$   $p$ -fach negativ konvergent ist.

In der klassischen Theorie ist der Wortlaut dieser Sätze ganz ähnlich, nur wird die Unterscheidung positiv bzw. negativ fortgelassen, wodurch a. und b. in einen einzigen Satz übergehen. Für den Beweis von Satz I folgen wir der Darstellung von KARAMATA <sup>1)</sup>, für Satz II der Beweisordnung von LANDAU <sup>2)</sup>.

Wir brauchen den Hilfssatz, dass man jeder reellen, im Intervall  $(0-1)$  gleichmässig stetigen Funktion  $f(x)$  für jedes  $\varepsilon > 0$  ein Polynom  $P(x)$  derart zuordnen kann, dass  $P(x) - \varepsilon < f(x) < P(x) + \varepsilon$  für jedes  $0 \leq x \leq 1$ . Diesen Weierstrassschen Approximationssatz kann man nach LEBESGUE <sup>3)</sup> wie folgt beweisen.

Zu einem gegebenen  $\varepsilon > 0$  bestimme man die ganze Zahl  $n$ , so dass:

$$|f(x+h) - f(x)| < \frac{\varepsilon}{3} \quad \text{für } |h| \leq \frac{1}{n}.$$

Man berechne dann die Koeffizienten  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$  aus den Gleichungen:

$$f\left(\frac{k}{n}\right) = a_0 + 2 \sum_{i=0}^k a_{i+1} \left(\frac{k}{n} - \frac{i}{n}\right); \quad (k=0, 1, \dots, n) \quad \dots \quad (1)$$

und bestimme  $\mu$  derart dass  $\mu > |a_i|$  für jedes  $0 \leq i \leq n$ .

Ist nun  $p(x)$  ein Polynom derart dass

$$|p(x) - f(x)| < \frac{\varepsilon}{3\mu n} \quad \dots \quad (2)$$

für jedes  $-1 \leq x \leq 1$ , so ist  $P(x) = a_0 + \sum_{i=0}^{n-1} a_{i+1} \left\{ p\left(x - \frac{i}{n}\right) + \left(x - \frac{i}{n}\right) \right\}$  das verlangte Polynom. Setzen wir nämlich

$$Q(x) = a_0 + \sum_{i=0}^{n-1} a_{i+1} \left\{ \left|x - \frac{i}{n}\right| + \left(x - \frac{i}{n}\right) \right\} \quad \dots \quad (a)$$

so gilt:

$$Q\left(\frac{k}{n}\right) = f\left(\frac{k}{n}\right) \quad \dots \quad b)$$

<sup>1)</sup> J. KARAMATA. Ueber die Hardy-Littlewoodschen Umkehrungen des Abelschen Stetigkeitssatzes. Mathematische Zeitschrift, Bd. 32, S. 319–320.

<sup>2)</sup> E. LANDAU. Darstellung und Begründung einiger neuerer Ergebnisse der Funktionentheorie. Berlin 1916, S. 45–56.

<sup>3)</sup> C. DE LA VALLÉE POUSSIN. Leçons sur l'approximation des fonctions d'une variable réelle. Paris 1919, S. 2–5.

Aus (2) folgt leicht dass :

$$|P(x) - Q(x)| < \frac{\varepsilon}{3} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (c)$$

für jedes  $0 \leq x \leq 1$ . Offenbar haben wir für  $\frac{k}{n} \leq x \leq \frac{k+1}{n}$ :

$$\left| Q(x) - Q\left(\frac{k}{n}\right) \right| \leq \left| Q\left(\frac{k}{n}\right) - Q\left(\frac{k+1}{n}\right) \right|, \text{ also auch:}$$

$$\left| Q(x) - f\left(\frac{k}{n}\right) \right| = \left| Q(x) - Q\left(\frac{k}{n}\right) \right| \leq \left| f\left(\frac{k}{n}\right) - f\left(\frac{k+1}{n}\right) \right| < \frac{\varepsilon}{3} \quad (d)$$

Aus (c) und (d) folgern wir:  $|P(x) - f\left(\frac{k}{n}\right)| < \frac{2\varepsilon}{3}$  für  $\frac{k}{n} \leq x \leq \frac{k+1}{n}$ , und

hieraus:  $|P(x) - f(x)| < \varepsilon$  für  $\frac{k}{n} \leq x \leq \frac{k+1}{n}$ , also, da  $k < n$  willkürlich

ist, auch für jedes  $x$  in dem Intervall  $(0-1)$ .

Das Hilfspolynom  $p(x)$  findet man sofort aus der für  $-1 \leq x \leq 1$  gleichmässig konvergenten Reihe

$$|x| = 1 - \frac{1}{2}(1-x^2) - \frac{1}{2.4}(1-x^2)^2 - \frac{1.3}{2.4.6}(1-x^2)^3 - \dots$$

welche die Binomialentwicklung von  $\{1 - (1-x^2)\}^{\frac{1}{2}}$  nach Potenzen von  $(1-x^2)$  darstellt.

### Beweis des Satzes I<sup>a</sup>.

Substituieren wir  $f(x^{1+p})$  ( $p \geq 0$ ) für  $f(x)$  in die Voraussetzung von Satz I<sup>a</sup>, so finden wir:

$$+lim_{x \rightarrow 1} (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n (x^n)^p = +lim \frac{1-x}{1-x^{1+p}} s = \frac{s}{1+p} = s \int_0^1 x^p dx,$$

und durch wiederholte Anwendung, für ein willkürliches Polynom  $P(x)$ :

$$+lim_{x \rightarrow 1} (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n P(x^n) = s \int_0^1 P(x) dx \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

Für den Beweis von Satz I<sup>a</sup> bestimmen wir bei gegebenem  $\varepsilon > 0$  (das  $< 1$  vorausgesetzt wird) zuerst  $\xi_1$  derart, dass:

$$\left| \log \frac{1}{x} - \frac{1}{1-x} \right| < \frac{\varepsilon}{8(s+1)} \text{ für jedes } \xi_1 \leq x < 1 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

Sodann definieren wir die beiden im Intervall  $(0-1)$  gleichmässig stetigen Funktionen  $\varphi(x)$  und  $\Phi(x)$  durch:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(x) &= 0 && \text{für } 0 \leq x \leq \frac{1}{e} \\ \varphi(x) &= \frac{ex-1}{(e\eta+1)\eta} && \text{„ } \frac{1}{e} \leq x \leq \frac{1}{e} + \eta \\ \varphi(x) &= \frac{1}{x} && \text{„ } \frac{1}{e} + \eta \leq x \leq 1 \\ \Phi(x) &= 0 && \text{„ } 0 \leq x \leq \frac{1}{e} - \eta \\ \Phi(x) &= \frac{ex+e\eta-1}{\eta} && \text{„ } \frac{1}{e} - \eta \leq x \leq \frac{1}{e} \\ \Phi(x) &= \frac{1}{x} && \text{„ } \frac{1}{e} \leq x \leq 1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

wö  $\eta$  für  $\frac{\varepsilon}{4(s+1)e}$  gesetzt ist.

Bestimmen wir nun die Polynome  $P(x)$  und  $p(x)$  derart, dass:

$$\left. \begin{aligned} |P(x) - \Phi(x)| &< \frac{\varepsilon}{12(s+1)} \\ |p(x) - \varphi(x)| &< \frac{\varepsilon}{12(s+1)} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

für jedes  $0 \leq x \leq 1$ , so finden wir leicht:

$$\left. \begin{aligned} \left| \int_0^1 P(x) dx - 1 \right| &< \frac{\varepsilon}{3(s+1)} \\ \left| \int_0^1 p(x) dx - 1 \right| &< \frac{\varepsilon}{3(s+1)} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

Nach (3) kann man  $\xi_2$  zwischen  $\xi_1$  und 1 derart bestimmen, dass für  $\xi_2 \leq x < 1$  sowohl:

$$\left. \begin{aligned} \left| (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n P(x^n) x^n - s \int_0^1 P(x) dx \right| &< \frac{\varepsilon}{4} \\ \left| (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n p(x^n) x^n - s \int_0^1 p(x) dx \right| &< \frac{\varepsilon}{4} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Wir bestimmen nun noch  $\xi_3$  zwischen  $\xi_2$  und 1 derart, dass:

$$(1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n < 2(s+1) \dots \dots \dots (9)$$







und sowohl:

$$\text{als: } \left. \begin{aligned} \left| (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} s P(x^n) x^n - s \right| &< \frac{3\varepsilon}{7} \\ \left| (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} s p(x^n) x^n - s \right| &< \frac{3\varepsilon}{7} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (23)$$

für  $a_2 < x < 1$ ;

zweitens aus der Fundamentalreihe (14) einen Index

$$n_i > \frac{m+1}{\log \frac{1}{a_2}} \dots \dots \dots (24)$$

Die Bestimmung von  $a_2$  ist möglich, denn  $\lim_{n \rightarrow \infty} (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} s P(x^n) x^n =$   
 $= s \int_0^1 P(x) dx$  und aus (19) folgt  $\left| s \int_0^1 P(x) dx - s \int_0^1 \Phi(x) dx \right| < \frac{\varepsilon}{7},$

während  $\left| s \int_0^1 \Phi(x) dx - s \right| < \frac{\varepsilon}{7}.$

Setzen wir nun:

$$\left. \begin{aligned} x_\nu &= e^{-\frac{1}{n_i}} \\ \xi_k &= x_\nu^{k+1} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (25)$$

für jedes  $k=0, 1, 2, \dots, m$ , dann brauchen wir nur zu beweisen, dass (16) und (17) für eine der so bestimmten Zahlen  $\xi_k$  erfüllt ist.

Offenbar folgt aus (25) und (24) dass  $a_1 < a_2 < \xi_k \leq x_\nu < 1$ . Hieraus folgt nach (22) dass (16) erfüllt ist. Wenn nun  $\chi(x)$  die im vorigen Beweis durch (11) definierte Funktion ist, so gilt:

$$(1-x_\nu) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \chi(x_\nu^n) x_\nu^n - s = \frac{1-x_\nu}{\log \frac{1}{x_\nu}} \left\{ \frac{1}{n_i} \sum_0^{n_i} a_n - s \right\} + \left( \frac{1-x_\nu}{\log \frac{1}{x_\nu}} - 1 \right) s. \quad (26)$$

Aus (26), (18) und (15) folgt leicht:  $\left| (1-x_\nu) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \chi(x_\nu^n) x_\nu^n - s \right| > \frac{5}{7} \varepsilon,$   
 also entweder:

$$(1-x_\nu) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \chi(x_\nu^n) x_\nu^n > s + \frac{5}{7} \varepsilon \dots \dots \dots (27)$$

oder:

$$(1-x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \chi(x_i^n) x_i^n < s - \frac{5}{7} \varepsilon \dots \dots \dots (28)$$

Aus  $\varphi(x) \leq \chi(x) \leq \Phi(x)$  und (19) folgt nach (27) bzw. (28):

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n P(x_v^n) x_v^n + \frac{\varepsilon}{7(s+\varepsilon)} (1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n > s + \frac{5}{7} \varepsilon \quad (29)$$

bzw.:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n P(x_v^n) x_v^n - \frac{\varepsilon}{7(s+\varepsilon)} (1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n < s - \frac{5}{7} \varepsilon \quad (30)$$

Aus (29) folgt entweder:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n P(x_v^n) x_v^n > s + \frac{4}{7} \varepsilon \quad (31)$$

oder:  $\frac{\varepsilon}{7(s+\varepsilon)} (1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n > \frac{\varepsilon}{7}$ , mithin:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n - s > \varepsilon \quad (32)$$

Aus (30) folgt ebenso entweder:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n P(x_v^n) x_v^n < s - \frac{4}{7} \varepsilon \quad (33)$$

oder:  $-\frac{\varepsilon}{7(s+\varepsilon)} (1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n < -\frac{\varepsilon}{7}$ , also abermals:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_v^n - s > \varepsilon \quad (32)$$

Aus (31) und (23) folgern wir:

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) P(x_v^n) x_v^n > \frac{\varepsilon}{7}$$

oder:

$$\sum_{k=0}^{m_1} (1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) C_k (x_v^n)^k x_v^n > \frac{\varepsilon}{7}$$

und hieraus nach (20) für ein bestimmtes  $0 \leq k \leq m_1$ :

$$(1-x_v) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) x_v^{n(k+1)} > \frac{\varepsilon}{7(m_1+1)\mu} > \theta$$

also auch:

$$(1-x_v^{k+1}) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) x_v^{n(k+1)} > \theta$$

oder:

$$(1-\xi_k) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) \xi_k^n > \theta \quad (34)$$

Ebenso finden wir aus (33):

$$(1-\xi_k) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) \xi_k^n < -\theta \quad (35)$$

Jedesfalls ist eine der Beziehungen (34), (35) oder (32) erfüllt. Es gibt also jedenfalls ein  $k$  derart, dass:

$$\left| (1-\xi_k) \sum_{n=0}^{\infty} (a_n - s) \xi_k^n \right| > \theta$$

*Beweis des Satzes I<sup>c</sup>.*

Wir verfahren ganz analog wie bei dem Beweis des Satzes I<sup>b</sup>; nur muss überall wo das Bestehen einer Fundamentalreihe Indizes vorausgesetzt bzw. postuliert wird, das gleichzeitige Bestehen von  $p$  Fundamentalreihen vorausgesetzt bzw. postuliert werden.

§ 2 Satz II<sup>a</sup> und II<sup>b</sup>.

Für die Beweise von den Sätzen II<sup>a</sup> und II<sup>b</sup> brauchen wir folgende Hilfssätze über reelle im Intervall  $(0-1)$  gleichmäßig stetige Funktionen.

*Hilfssatz I* Aus  $\lim_{x=1}^+ f(x) = s$  und  $(1-x)^2 f''(x) < c$  für jedes  $0 \leq x < 1$  folgt  $\lim_{x=1}^+ (1-x) f'(x) = 0$ .

*Hilfssatz II.* Aus  $\lim_{x=1}^- f(x) = s$  und  $(1-x)^2 f''(x) < c$  für jedes  $0 \leq x < 1$  folgt  $\lim_{x=1}^- (1-x) f'(x) = 0$ .

Wir leiten zunächst aus  $f''(x) < \frac{c}{(1-x)^2}$  zwei Beziehungen ab. Man folgert nämlich durch zweimalige Integration, dass für jedes  $0 < x_1 < x_2 < 1$ :

$$(x_2 - x_1) f'(x_1) > f(x_2) - f(x_1) - c \log \frac{1-x_1}{1-x_2} + \frac{c(x_2-x_1)}{1-x_1} \quad (1)$$

und:

$$(x_2 - x_1) f'(x_2) < f(x_2) - f(x_1) - c \log \frac{1-x_1}{1-x_2} + \frac{c(x_2-x_1)}{1-x_2} \quad (2)$$

Setzen wir  $x_2 = x_1 + (1-\theta_1)(1-x_1)$  ( $0 < \theta_1 < 1$ ), so folgt aus (1) dass:

$$(1-x_1) f'(x_1) > \frac{f\{x_1 + (1-\theta_1)(1-x_1)\} - f(x_1)}{1-\theta_1} + \frac{c \log \theta_1}{1-\theta_1} + c \quad (3)$$

für jedes  $0 < x_1 < 1$  und  $0 < \theta_1 < 1$ .

Setzen wir  $x_1 = x_2 - (1-\theta_2)(1-x_2)$  ( $0 < \theta_2 < 1$ ), so folgt aus (2) dass:

$$(1-x_2) f'(x_2) < \frac{f(x_2) - f\{x_2 - (1-\theta_2)(1-x_2)\}}{1-\theta_2} - \frac{c \log (2-\theta_2)}{1-\theta_2} + c \quad (4)$$

für jedes  $\frac{1}{2} < x_2 < 1$  und  $0 < \theta_2 < 1$ .

Wir können nun zu jedem vorgelegten  $\varepsilon > 0$  zwischen 0 und 1 derart bestimmen, dass  $\left| \frac{c \log \vartheta}{1-\vartheta} + c \right| < \frac{\varepsilon}{2}$  und auch  $\left| \frac{c}{1-\vartheta} \log (2-\vartheta) - c \right| < \frac{\varepsilon}{2}$ .

Alsdan folgt für dieses  $\vartheta$  und jedes  $\frac{1}{2} < x < 1$ :

$$(1-x)f'(x) > \frac{f\{x + (1-\vartheta)(1-x)\} - f(x)}{1-\vartheta} - \frac{\varepsilon}{2} \quad (I)$$

$$(1-x)f'(x) < \frac{f(x) - f\{x - (1-\vartheta)(1-x)\}}{1-\vartheta} + \frac{\varepsilon}{2} \quad (II)$$

*Beweis des ersten Hilfssatzes.*

Wir bestimmen  $\frac{1}{2} < a < 1$  derart, dass  $|f(x) - s| < \frac{\varepsilon(1-\vartheta)}{4}$  für jedes  $a < x < 1$ . Setzen wir dann  $\xi = 1 - \frac{1-a}{2-\vartheta}$ , so folgt leicht aus der Beziehung (I) bzw. (II) dass für jedes  $\xi < x < 1$ :

$$(1-x)f'(x) > -\varepsilon \text{ bzw. } (1-x)f'(x) < +\varepsilon,$$

also:  $|(1-x)f'(x)| < \varepsilon$ .

*Beweis des zweiten Hilfssatzes.*

Aus  $|(1-x)f'(x)| > \varepsilon$  folgt entweder:

$$(1-x)f'(x) > \varepsilon \quad (III)$$

oder:

$$(1-x)f'(x) < -\varepsilon \quad (IV)$$

Aus (III) und (II) folgt:  $\frac{f(x) - f\{x - (1-\vartheta)(1-x)\}}{1-\vartheta} > \frac{\varepsilon}{2}$ , also entweder:  $f(x) - s > \frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$  oder:  $f\{x - (1-\vartheta)(1-x)\} - s < -\frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$ .

Aus (IV) und (I) folgt:  $\frac{f\{x + (1-\vartheta)(1-x)\} - f(x)}{1-\vartheta} < -\frac{\varepsilon}{2}$ , also entweder:  $f(x) - s > \frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$  oder:  $f\{x + (1-\vartheta)(1-x)\} - s < -\frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$ .

Falls nun eine Fundamentalreihe reeller Zahlen  $\frac{1}{2} < \xi_1 < \xi_2 < \dots$  existierte mit der Eigenschaft dass  $+\lim \xi_n = 1$  und  $|(1-\xi_i)f'(\xi_i)| > \varepsilon$  für jedes  $i$ , so würde entweder:  $|f(\xi_i) - s| > \frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$  oder:

$$|f\{\xi_i - (1-\vartheta)(1-\xi_i)\} - s| > \frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta)$$

oder aber:

$$|f\{\xi_i + (1-\vartheta)(1-\xi_i)\} - s| > \frac{\varepsilon}{4}(1-\vartheta).$$

Das ist aber wider die Voraussetzung, da aus  $+\lim \xi_i = 1$  auch  $+\lim \{\xi_i \pm (1-\vartheta)(1-\xi_i)\} = 1$  folgt.

Noch brauchen wir für die Beweise der Sätze II<sup>a</sup> und II<sup>b</sup> die beiden TAUBERSchen Sätze:

Ist die Reihe  $\sum_1^{\infty} a_n x^n$  positiv-konvergent für  $|x| < 1$  und gilt  ${}^+ \lim_{x \rightarrow 1} \sum_1^{\infty} a_n x^n = s$  und  ${}^+ \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (a_1 + 2a_2 + \dots + na_n) = 0$ , so ist die Reihe  $\sum a_n$  positiv-konvergent und ihre Summe  $s$ .

Ist die Reihe  $\sum_1^{\infty} a_n x^n$  positiv-konvergent für  $|x| < 1$  und gilt  ${}^- \lim_{x \rightarrow 1} \sum_1^{\infty} a_n x^n = s$  und  ${}^- \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (a_1 + 2a_2 + \dots + na_n) = 0$ , so ist die Reihe  $\sum a_n$  negativ-konvergent und ihre Summe  $s$ .

Der zweite Satz geht hervor aus Theorem V § 4 S. 656 meines oben erwähnten Artikels (2), wenn man dort  $k = 0$  substituiert.

### Beweis der Sätze II<sup>a</sup> und II<sup>b</sup>.

a. Aus  $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$  und  $na_n < c$  ( $c > 0$ ) folgert man leicht:  $f''(x) < \frac{c}{(1-x)^2}$ , also nach Hilfssatz I:  ${}^+ \lim (1-x) f'(x) = 0$ , daher auch:  ${}^+ \lim (1-x) \sum_1^{\infty} \frac{na_n}{c} x^n = 0$  und:  ${}^+ \lim (1-x) \sum_1^{\infty} \left(1 - \frac{na_n}{c}\right) x^n = 1$ .

Nach Satz I<sup>a</sup> gilt also:

$${}^+ \lim \frac{1}{m} \sum_1^m \left(1 - \frac{na_n}{c}\right) = 1$$

und hieraus folgt:

$${}^+ \lim \frac{1}{m} \sum_1^m na_n = 0.$$

Nach dem TAUBERSchen Satz ist nun  $\sum a_n$  positiv-konvergent und die Summe  $s$ .

b. Aus  $f''(x) < \frac{c}{(1-x)^2}$  und  ${}^- \lim f(x) = s$  folgt jetzt nach Hilfssatz II:  ${}^- \lim (1-x) f'(x) = 0$ , also auch:

$${}^- \lim (1-x) \sum_1^{\infty} \frac{na_n}{c} x^n = 0$$

und:

$${}^- \lim (1-x) \sum_1^{\infty} \left(1 - \frac{na_n}{c}\right) x^n = 1.$$

Nach Satz I<sup>b</sup> gilt also

$${}^- \lim \frac{1}{m} \sum_1^m \left(1 - \frac{na_n}{c}\right) = 1$$

und hieraus folgt:

$${}^- \lim \frac{1}{m} \sum_1^m na_n = 0.$$



Nach dem TAUBERSchen Satz ist nun  $\sum a_n$  negativ-konvergent und die Summe  $s$ .

*Beweis des Satzes II<sup>c</sup>.*

Für diesen Beweis braucht man den

*Hilfssatz.* Aus  $\neg \lim f(x) = (s', s'', \dots s^{(p)})$  und  $(1-x)^2 f''(x) < c$  für jedes  $0 < x < 1$  folgt  $\neg \lim f'(x) = 0$ ,  
und den TAUBERSchen Satz:

*Ist die Reihe  $\sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$  positiv-konvergent für  $|x| < 1$  und gilt*

$$\neg \lim \sum a_n x^n = (s', s'', \dots s^{(p)}) \text{ und } \neg \lim \frac{1}{n} (a_1 + 2a_2 + \dots + na_n^{(p)}) = 0,$$

*so ist die Reihe  $\sum a_n$   $p$ -fach negativ-konvergent. Die  $p$ -fachen Summenwerte sind  $s', s'', \dots s^{(p)}$ .*

Die Beweise dieser Hilfssätze werden ganz analog wie die entsprechenden Theoreme für einfache negative Konvergenz geführt. Im übrigen ist der Beweis des Satzes II<sup>c</sup> identisch mit dem des Satzes II<sup>b</sup>, wenn man nur  $(s', s'', \dots, s^{(p)})$  für  $s$  substituiert.

---

**Mathematics.** — *On the Fundamental Theorems of Invariant-theory for the Unitary Group.* By H. W. TURNBULL. (Communicated by Prof. R. WEITZENBÖCK).

(Communicated at the meeting of March 28, 1931).

### *Introduction.*

The present work is designed to show that the properties of linear transformations of  $n$  variables, within the *unitary* group, are intimately related to the classical projective invariant theory. In an interesting series of publications<sup>1)</sup> R. WEITZENBÖCK has proved that, by adjoining a particular linear or quadratic form to a set of given groundforms, and by discussing the projective invariant theory of this augmented set, it is possible to give a complete account of the invariants belonging to certain subgroups: e.g. the affine, the orthogonal, and so on. For the affine subgroup a linear groundform is adjoined; for the orthogonal, a quadratic  $(x|x) \equiv \sum_{i=1}^n x_i^2$  is adjoined.

I propose to shew that the unitary subgroup can be dealt with in the same way, and that it needs a *bilinear* adjoint groundform. The necessity for this is fairly obvious; the sufficiency is not so obvious, but follows by extending to the unitary case a device which has been successfully used in the orthogonal case<sup>2)</sup>.

### I. *Unitary transformations.*

Let

$$x = P\xi, \quad x_i = \sum_{k=1}^n p_{ik} \xi_k, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \dots \dots (1)$$

denote a linear transformation of variables  $x_i$  to  $\xi_i$ , with a matrix  $P = (p_{ik})$  whose elements  $p_{ik}$  are complex numbers. Let  $\bar{x} = \bar{P}\bar{\xi}$  denote the conjugate complex transformation, with a matrix  $\bar{P} = (\bar{p}_{ik})$  such that  $p_{ik}, \bar{p}_{ik}$  are conjugate complex numbers, and so also are  $x_i, \bar{x}_i$  and  $\xi_i, \bar{\xi}_i$ .

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie 122 (1913) — 132 (1924); cf. R. WEITZENBÖCK Invariantentheorie (Groningen 1923), 223—301.

<sup>2)</sup> Cf. E. STUDY, Einleitung in die Theorie der Invarianten linearer Transformationen auf Grund der Vektorenrechnung (Braunschweig 1923) 23.



which are homogeneous in their several components. The theorem needs two preliminary lemmas.

LEMMA I: A unitary transformation exists which transforms a given normalised vector  $p$  into another such vector  $q$ .

Proof: Consider the transformation

$$\frac{2(x|\bar{p}+\bar{q})}{(p+q|\bar{p}+\bar{q})}(p_i+q_i)-x_i=\xi_i, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

where  $(p+q|\bar{p}+\bar{q})=\sum_i (p_i+q_i)(\bar{p}_i+\bar{q}_i) \neq 0$ , and  $p, q$  are at present arbitrary constant vectors. This is a linear transformation from  $\xi$  to  $x$ , which is unitary. For on forming this relation, by means of the conjugate value of  $\xi$  in terms of  $\bar{x}, p, q, \bar{p}, \bar{q}$ , it is found that  $(\xi|\xi)=(\bar{x}|x)$ .

Further, suppose that

$$(\bar{p}|p)=(\bar{q}|q), \quad (\bar{p}|q)=(\bar{q}|p), \quad p+q \neq 0 \quad (2)$$

Now let  $p$  and  $q$  be any two normalised vectors, which means that  $(\bar{p}|p)=(\bar{q}|q)=1$ . This secures the first relation (2). If  $\pi_x$  denote the whole coefficient of  $p_i+q_i$  in (1), we may write

$$\pi_x(p+q)-x=\xi, \quad \bar{\pi}_x(\bar{p}+\bar{q})-\bar{x}=\bar{\xi}, \quad (3)$$

and it is found that  $\pi_p=\pi_q=\bar{\pi}_p=\bar{\pi}_q=1$ , provided that (2) holds.

Substituting  $x=p$  in (3), then  $x=\bar{p}$ ,  $\xi=q$ ,  $\bar{\xi}=\bar{q}$ , which proves the lemma if (2) holds. If  $(\bar{p}|q) \neq (q|p)$ , choose a third normalised vector  $r=\{0, 0, \dots, 0, 1\}$ . If  $p_n=\varrho e^{i\alpha}$ ,  $|p_n|=\varrho \geq 0$ , the unitary transformation, of matrix  $e^{-i\alpha}E$ , changes  $p_n$  to  $\varrho$ , and  $p_n$  also to  $\varrho$ . Conditions (2) now hold for  $p, r$ : and similarly for  $q, r$ . By transforming  $p$  first to  $r$  and  $r$  next to  $q$ ,  $p$  is transformed to  $q$  and the lemma is proved. Simultaneously  $\bar{p}$  is also transformed to  $\bar{q}$ .

LEMMA II: The following identities emerge by use of the operator

$$\left(\frac{\partial}{\partial q} \middle| \frac{\partial}{\partial \bar{q}}\right) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial \bar{q}_i} \equiv \Omega.$$

$$\Omega(\bar{q}|q)^\lambda = \lambda(n+\lambda-1)(\bar{q}|q)^{\lambda-1}, \quad \Omega(\bar{q}|a)(q|b) = (a|\bar{b}),$$

$$\Omega(\bar{q}|k)(ab\dots hq) = (ab\dots hk), \quad \Omega(q|\bar{k})(\bar{a}\bar{b}\dots \bar{h}\bar{q}) = (\bar{a}\bar{b}\dots \bar{h}\bar{k}),$$

$$\Omega(\bar{q}|q)(\bar{q}t) = (n+1)(\bar{q}t), \quad t=\bar{a} \text{ or } (b\dots hk)_{n-1}, \quad \bar{q}=q \text{ or } \bar{q}.$$

The proofs are straightforward.

The above proof of Lemma I is suggested by a somewhat similar theorem given by HILTON<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> *Linear Substitutions* (Oxford 1914), 42.

### 3. Proof of the Fundamental Theorem.

Every polynomial invariant of vectors  $a, \bar{a}, b, \bar{b}, \dots$  is expressible as a polynomial in arguments  $\theta$  of the three types  $\theta_1 \theta_2 \theta_3$ .

This follows the orthogonal proof given by E. STUDY in the above reference<sup>1</sup>). If  $n=1$ , the matrix  $P$  can be written as  $e^{i\varphi}$ ,  $\bar{P}$  is  $e^{-i\varphi}$ , and  $x = P\xi$  is an ordinary scalar product. The truth of the theorem is obvious.

By assuming it true for  $m=n-1$  we infer by induction, its truth for  $n$ . If  $P_m$  denote the minor matrix of  $P$  obtained by erasing the last row and column, we write

$$P_0 = \begin{pmatrix} P_m & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}, \quad P_m = \begin{pmatrix} p_{11} & \dots & p_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ p_{m1} & \dots & p_{mm} \end{pmatrix}, \quad \bar{P}_0 = \begin{pmatrix} \bar{P}_m & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

In  $P_0$  the last row and column each contains  $n-1$  zeroes. If  $P_m$  is unitary so also is  $P_0$ . Now  $P_0$  belongs to the subgroup  $\gamma$  which leaves the vector  $q = \{0.0, \dots, 0.1\}$  latent: and this  $q$  is normalised since  $(\bar{q}|q) = 1$ . Also in the subgroup  $\gamma$  every component  $a_i$ , ( $i=1, 2, 3, \dots m$ ) can vary, but  $a_n$  is fixed.

Let  $(ab \dots h)_m = |a_1 b_2 \dots h_m|$  be a determinant in the first  $m$  components of the vectors: also let  $(\bar{a}|b)_m = \sum_{i=1}^m \bar{a}_i b_i$ . If  $I$  is an invariant of the group  $\Gamma$ , it can be expressed in simplified form as  $\sum k_i g_i$ , where the  $g_i$  are functions solely of the  $n$  components  $a_n, \bar{a}_n, \dots$ , and where  $k_i$  are free from the same. By hypothesis any invariant, of a field lower than  $n$ , is expressible in the suitable types. We infer that, as in the orthogonal case, each  $k_i$  can be expressed in terms of  $(ab \dots h)_m, (\bar{a}|b)_m, (\bar{a}\bar{b} \dots \bar{h})_m$ , within the subgroup.

By using the vector  $q = \{0.0, \dots, 0.1\}$  we find that

$$(ab \dots h)_m = \frac{(ab \dots hq)}{\sqrt{\bar{q}|q}}, \quad (\bar{a}|b)_m = \frac{(\bar{q}|q)(\bar{a}|b) - (q|\bar{a})(\bar{q}|b)}{\sqrt{(\bar{q}|q)}}. \quad (2)$$

$a_n = \frac{(\bar{q}|a)}{\sqrt{(\bar{q}|q)}}$ , etc., where  $\sqrt{(\bar{q}|q)}$  is the positive square root of  $(\bar{q}|q)$ .

Now for all values of  $q$ , the vector  $q/\sqrt{(\bar{q}|q)}$  is normalised, and so is its conjugate. Also we may transform this  $q$  to any other normalised vector  $p$  by Lemma I. Such a transformation replaces the subgroup  $\gamma$  by a similar subgroup  $\gamma^*$ , and an invariant of all such subgroups is an invariant of the whole group  $\Gamma$ . This change from  $\gamma$  to  $\gamma^*$  leaves the expressions  $(ab \dots hq)$  etc. in (2) unaltered in type. In fact  $q$  becomes  $p$ , by the Lemma; the inner product type  $\theta_2$  is unchanged: and we have

<sup>1</sup>) Cf. TURNBULL, *Theory of Determinants, Matrices and Invariants* (Glasgow 1928), 318.



only to consider the change in the outer product. Using § 2 (3), let  $a$  become  $a$  etc., then

$$(\alpha\beta \dots \varrho p) = (\pi_a(p+q) - a, \pi_b(p+q) - b, \dots, \pi_q(p+q) - q).$$

The right side denotes a determinant of  $n$  columns, where in the last column

$$\pi_q(p+q) - q = p.$$

On expansion we have a sum of determinants  $(lm \dots q)$ , where  $l = p, q, a; m = p, q, b; \dots$ . The nonzero terms of this sum are given by

$$\begin{aligned} & (-)^n [\pi_a(qbc \dots hp) + \pi_b(aqc \dots hp) + \dots + \pi_h(ab \dots qp) - (abc \dots hp)] \\ & = (-) [\pi_q(ab \dots hp) - \pi_p(ab \dots hq) - (ab \dots hp)] \end{aligned}$$

by a fundamental identity. Since  $\pi_p = \pi_q = 1$ , we finally have

$$(\alpha\beta \dots \varrho p) = (-)^{n-1} (ab \dots hq),$$

so that the outer product is unaltered in type, but for sign: and similarly for  $(\bar{a}\bar{b} \dots \bar{h}\bar{q})$ . The argument is unaffected if, as before, an auxiliary vector  $r$  is needed. The steps  $p \rightarrow r, r \rightarrow q$  can be combined.

Summing up, so far, we infer that every  $I$  belonging to the group is expressible as

$$I = (G_1 + G_2 \vee (\bar{q} | q)) / (\vee (\bar{q} | q))^k,$$

where each of  $G_1$  and  $G_2$  is a polynomial of the type

$$G \{ \bar{q} | q, (\bar{q} | a), (q | \bar{a}), \dots, (ab \dots hq), (\bar{a}\bar{b} \dots \bar{h}\bar{q}), \dots (\bar{a} | b), \dots \},$$

and where  $k$  is necessarily a positive integer, since only one  $q$  enters every type (2). The present  $q$  is an arbitrary normalised vector.

Now  $G_1 \neq 0$ , else we could cancel out  $\vee (\bar{q} | q)$  and treat  $G_2$  as a new  $G_1$ . This being so,  $G_2$  must vanish; for otherwise we could always express  $\vee (\bar{q} | q)$  *rationaly* in terms of the other rational quantities involved in this relation: which is impossible even in the case  $q = \{0.0, \dots, 1.1\}$ . Hence  $G_2 = 0$ . Clearing fractions we have

$$(\bar{q} | q)^\lambda I = G \{ \bar{q} | q, \dots, (ab \dots hq), \dots \}$$

where  $\lambda$  can only be a positive integer, to make the left side agree with the rational function of  $q$  on the right. This is an identity for all  $q$ . By operating  $\lambda$  times with  $\Omega$  and using Lemma II, the left hand member becomes  $\mu I$ , where  $\mu$  is a positive integer, and the right loses all its  $q$  and  $\bar{q}$ , becoming a polynomial in the  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ . This proves the theorem.

#### 4. Applications of the Theorem.

Since the above proof holds for cogredient and contragredient vectors

$a, a, b, \beta, \dots$ , it also holds for general groundforms which can be symbolised by one or more such symbolic vectors. Again *all compound matrices of  $P$  and  $\bar{P}$  are unitary*; for example the second compound of the matrix  $R = [r_1, r_2, \dots, r_n]$  where  $r_j$  is a vector of elements  $r_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) is.

$$R^{(2)} = [(r_{j_1}, r_{j_2})_{k_1 k_2}], \quad \begin{pmatrix} j_1, j_2 = 1, 2, \dots, n, j_1 \neq j_2 \\ k_1, k_2 = 1, 2, \dots, n, k_1 \neq k_2 \end{pmatrix}$$

Now  $\bar{R}^{(2)} R^{(2)} = (\bar{r}_{i_1} \bar{r}_{i_2} | r_{j_1} r_{j_2}) = E^{(2)}$ , provided that  $(\bar{r}_i | r_i) = 1, (\bar{r}_i | r_j) = 0$ , which is the case. Here  $E^{(2)}$  is the unit matrix of  $\binom{n}{2}$  rows and columns.

Likewise for all compounds  $R^{(s)}, \dots, R^{(n-1)}$ . It follows that groundforms of all types, involving variables  $x, (xy), (xyz), \dots, u = (xy \dots)_m$ , (where  $m = n-1$ ), can be treated within the unitary group  $\Gamma$ , exactly as in the usual projective group. Symbols can be compounded or resolved, the ARONHOLD process avails, and polarisation also <sup>1)</sup>. Thus a compound of  $n-1$  symbols  $a, b, \dots, h$  may be written with the accent,  $a' = (a b \dots h)_m$  and it is contragredient to  $a$  but is cogredient with  $\bar{a}$ .

For example, if  $n=3$ , such types as

$$\theta_1 = (abc), (abc'), (a\bar{b}'\bar{c}'), (\bar{a}'\bar{b}'\bar{c}')$$

will appear. The more complicated intermediate compounds, short of the  $(n-1)^{\text{th}}$ , involve further types  $(a b | \bar{c} d), (a b c | \bar{d} \bar{e} \bar{f}), \dots$ , or else complex symbols.

The *real orthogonal* group provides a special case of the unitary group, in which all the elements are real, so that the distinction between  $a$  and  $\bar{a}$  disappears. Instead of three fundamental types there are two,  $(ab \dots hk), (a | b)$ . This agrees with the original orthogonal theorems of STUDY, although the latter theorems apply equally for the orthogonal group in which the elements are complex numbers.

### 5. The Group with a latent Hermitian bilinear form.

By applying a general nonsingular linear transformation  $x = My$ ,  $\bar{x} = \bar{M}\bar{y}$ , to the variables  $x, \bar{x}$  we obtain a group  $\Gamma^*$  similar to the unitary  $\Gamma$ , as a subgroup of the projective group  $G$ . This replaces the bilinear form  $(\bar{x} | x)$  by the form

$$\psi \equiv \sum_{ik} \bar{y}_i h_{ik} y_k = \bar{y}' \bar{M}' M y$$

whose matrix  $H \equiv \bar{M}' M \equiv (h_{ik})$  is Hermitian. Here  $\bar{y}'$  denotes a matrix of one row and  $n$  columns  $[\bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_n]$ . In the subgroup  $\Gamma^*$  this form  $\psi$  is latent.

<sup>1)</sup> Cf. R. WEITZENBÖCK, loc. cit., p. 225.

If we symbolise  $\psi$  by

$$u_{\rho} r_{ij} \cdot \{ \varrho_i r_k = h_{ik}, u = \bar{y}' \}$$

we may express the result of the above fundamental theorem as a *projective* invariant theorem in groundforms  $f^*$  of  $\Gamma^*$ , together with the *adjoined* groundform  $\psi$ . This transference is analogous to the corresponding orthogonal theory<sup>1)</sup> (when a nondegenerate quadric  $r_x^2$  is latent). In the present case the inner product  $(a | \bar{b})$  is now replaced by the elementary bilinear invariant type  $(a | r) (\varrho | \bar{b})$ . The outer-product-types are unchanged. This adjunction principle brings the unitary, and similar groups into line with previously discussed cases. It follows that the *Second Fundamental Theorem* of invariants can be asserted for the unitary case, as a corollary of the projective case. For example, with our original cogredient symbols  $a, b, \dots, k$ , and their conjugates, the following types of fundamental identities are sufficient:

$$\begin{aligned} \Pi_1 &\equiv \{ (ab \dots hk) (l \dots) = (lb \dots hk) (a \dots) + \dots \}, \\ \Pi_2 &\equiv \{ (ab \dots hk) (l | \bar{a}) = (lb \dots hk) (a | \bar{a}) + \dots \}, \\ \Pi_3 &\equiv \{ (ab \dots hk) (\bar{a}_1 \bar{b}_1 \dots h_1 \bar{k}_1) = \begin{vmatrix} (a | \bar{a}_1) & \dots & (a | \bar{k}_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ (k | \bar{a}_1) & \dots & (k | \bar{k}_1) \end{vmatrix} \}, \end{aligned}$$

and  $\bar{\Pi}_1, \bar{\Pi}_2$  conjugates of the two former. It would be interesting to give a direct proof by induction, without recourse to the adjunction principle.

Identity  $\Pi_3$  shews that the presence of both types of outer-product in one invariant, is unnecessary. It also shews that a rational integral unitary invariant, which is not merely relative but absolute, is expressible entirely by means of inner products  $(a | \bar{b})$ , for it contains equal amounts of the two conjugate types of symbol.

The argument throughout also holds for fields of elements  $a_i$ , in which  $a_i$  is conjugate with respect to a square root  $\sqrt{r}$ , where  $r$  is rational and not necessarily the same as  $-1$ .

<sup>1)</sup> R. WEITZENBÖCK, loc. cit., pp. 249, 262.

**Chemistry.** — *Wateradsorption on silicagel.* By P. KOETS. (Communicated by Prof. H. R. KRUYT.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931).

1. *Introduction.*

During work on reactions in systems containing a considerable quantity of a hydrophilic colloid (starch, cellulose or gelatin) besides the reacting components, the question was met in which way the velocity of a reaction would be influenced by the presence of the hydrophilic surface, and whether the course of a reaction taking place at the surface or in the capillaries of a hydrophilic gel would differ from that in pure water.

Different authors, starting from considerations of heterogeneous catalysis, have already studied these problems in the case of a hydrophobic gel such as carbon or  $\text{SnO}_2$ , and here it was found that a reaction may be accelerated or retarded by the addition of the carbon. These phenomena have been explained either by a molecular orientation in the adsorption layer<sup>1)</sup>, or as resulting from a change in concentration due to the preferential adsorption of one of the reacting components, or of the reaction products<sup>2)</sup>.

It has been suggested that on account of the characteristic difference in wetting properties between a hydrophobic substance such as carbon and a hydrophilic one such as silicagel, a repetition of these experiments in the case of silicagel might be advantageous for our knowledge of heterogeneous catalysis.

It may indeed at first sight seem plausible to apply similar considerations of molecular orientation or preferential adsorption to a system containing silicagel, but further consideration shows that these influences will probably be entirely superseded by another phenomenon, viz. the adsorption of water itself and the formation of a hydration layer. This water layer may to a considerable extent inhibit the adsorption of other substances on the hydrophilic surface, perhaps even prevent it completely. In that case the result of the addition of silicagel to a reacting aqueous system will only be an acceleration of the reaction, due to the increase in concentration of all components.

---

1) KRUYT and VAN DUIN, *Rec.* **40**, 249 (1921).

VAN DUIN, *Rec.* **47**, 715 (1928).

cf. KRUYT, *Zt. Elektrochemie* **35**, 539 (1929).

2) FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, IV Aufl., I, 324, 447  
KOLTHOFF, *Rec.* **48**, 298 (1929).

3) NEWTON and GORTNER, *Bot. Gaz.* **74**, 422 (1922).  
GORTNER, *Coll. Symp.* **1**, 392 (1923).

NEWTON and GORTNER<sup>3)</sup> have accepted the formation of the hydration layer in explaining the increment in the depression of the freezing point which they observed on the addition of a hydrophilic colloid to a solution of canesugar. KRUYT and WINKLER<sup>1)</sup> have tested this explanation and by means of a dehydrating agent, viz. tannin, they were able to take away the waterlayer and at the same time the increment of the freezing point depression.

It should however be possible to place the correctness of this explanation, viz. the adsorption of water to the exclusion of other dissolved substances, beyond a doubt by simple analysis. This way has been chosen in the following preliminary investigation.

## 2. *The adsorption from canesugar solutions.*

For this purpose we studied the change in concentration of canesugar solutions in contact with a hydrophilic gel, the analysis of the intermicellary liquid of a sol still being rather doubtful.

In a well stoppered bottle a weighed amount of silicagel<sup>2)</sup>, generally 5 gr., was added to 50 cc. of a sugar solution. The whole was placed in a thermostat at 25° for 2 hours, together with a similar bottle, containing the same solution as a blank. The concentration of the sugar was measured by means of a polarimeter in a 20 cm tube. In each case the blank was corrected for the original watercontent of the silicagel, varying from 5% to 25% in different samples.

A definite increase in concentration was always observed for the solution in contact with the silicagel. From this increase the amount of water was calculated which should be withdrawn from the blank in order to obtain the same change in concentration and this amount expressed per gram dry silicagel employed.

The results are tabulated here: (See table following page.)

From this we see that under varying circumstances of sugar concentration and of water content of the gel in every case so much water is adsorbed (or rather so much more water than sugar) till an amount of 0.30 gr. of water per gram silicagel is reached. In other words the mean concentration change of the sugar from the gelsurface to the bulk of the outer liquid is such as if a water layer amounting to 0.30 gr. H<sub>2</sub>O per gram SiO<sub>2</sub> and impenetrable for the sugar were present next to the surface.

Now it is interesting to note here that the so-called second transition point, which VAN BEMMELEN<sup>3)</sup> observed, when studying the equilibrium watervapour-silicagel, is also found in most of his preparations at a water-

1) KRUYT and WINKLER, *Zt. anorg. Chem.* **188**, 200 (1930).

2) Procured from N. V. Chemische Fabriek Gembo, in coarse bits. The original product was washed free from iron with hot hydrochloric acid, then washed repeatedly with boiling distilled water, till the  $p_H$  of pure water was not changed in contact with the gel.

3) VAN BEMMELEN, *Die Adsorption* (Dresden, 1910).

cf. e.g. KRUYT, *Colloids*, 2nd Ed., p. 237 ff.



	gr. gel		rotation ( $\alpha_D$ )			$\Delta$	gr. H <sub>2</sub> O withdrawn per gr. gel
	wet	dry	blank	blank corr.	after ads.		
SiO <sub>2</sub> 21 % H <sub>2</sub> O	5.00	3.95	3.92	3.84	3.93	0.09	0.30
	5.00	3.95	48.61	47.61	48.99	1.38	0.36
	10.00	7.90	48.82	46.86	49.12	2.26	0.30
	5.00	3.95	65.77	64.66	65.96	1.30	0.30
	5.00	3.95	65.06	63.95	65.35	1.40	0.33
	25.00	19.75 <sup>1)</sup>	3.92	3.24	3.92	0.84	0.31
SiO <sub>2</sub> 25.4 % H <sub>2</sub> O	5.00	3.73	41.97	40.93	41.87	0.94	0.31
	10.00	7.46	41.97	39.94	41.75	1.81	0.30
SiO <sub>2</sub> 5.7 % H <sub>2</sub> O	4.18	3.94	37.61	37.40	38.30	0.90	0.30
	8.29	7.82	37.61	37.19	39.00	1.81	0.30
	4.22	3.98	42.14	41.90	42.92	1.02	0.30
	8.19	7.72	42.14	41.66	43.66	2.00	0.30

content of 1 mol H<sub>2</sub>O to 1 mol SiO<sub>2</sub>, that is of 0.30 gr. water per gram dry silicagel. It is assumed that at this point, where the gel becomes transparent once more, the capillaries of the gel are empty save for a waterlayer adsorbed on their walls, a view which is confirmed by the fact that beyond this point the dehydration of the gel follows a reversible adsorption isotherm.

If a correlation with our measurements in aqueous solution might be accepted, it would mean that the observed negative adsorption of the sugar is not so much due to the preponderance of the adsorbed water molecules over the sugar molecules, both being adsorbed next to each other, but rather to the adsorption of water alone, the sugar being practically entirely excluded. The orientation of the water molecules, becoming more rigid the nearer they are to the gelsurface, must then be taken to offer an increasing resistance to the penetration of the sugar molecules.

### 3. The adsorption from solutions of electrolytes.

When we add silicagel to a solution of an electrolyte such as KCl instead of to a solution of sugar, we shall meet with the keener competition between the gelsurface and the ions in solution for the possession of the water molecules. Especially those ions will exert their influence on the formation of the hydration layer of the gel which orientate the water mole-

<sup>1)</sup> In this case 25 gr. SiO<sub>2</sub> were added to 25 cc. solution instead of to 50 cc.

cules in the same way as does the gelsurface, that is, the negative ones in the case of silicagel.

The procedure was the same as in paragraph 2. As a rule 5 gr. of silicagel were added to a weighed quantity of solution and left in a thermostat at 25° for 2 hours next to a blank. The change in concentration of both ions was determined in the two solutions. Cl' and CNS' were found volumetrically by VOLHARD's method, K\* and Li\* gravimetrically as sulphates after evaporation of the solution and subsequent treatment with concentrated sulphuric acid.

n KCl.

5 gr. SiO<sub>2</sub> (5.7 % H<sub>2</sub>O) added to 25 cc. (26.162 gr.)

mgr Cl' found per gr. solution

in blank: 33.83, 34.02, 33.90 mean 33.92

after ads.: 34.45, 34.36, 34.40 mean 34.40

mgr K\* found per gr. solution

in blank: 38.39, 38.34, 38.45 mean 38.39

after ads.: 38.05, 38.02, 38.02 mean 38.03

Assuming again that only H<sub>2</sub>O is adsorbed and eventually K\* but no Cl' at all, we may calculate the amount of water withdrawn per gram dry silicagel to be 0.14 gr., instead of 0.30 gr. found for canesugar<sup>1)</sup>.

For KCNS, the anion of which is assumed to have a lower waterbinding capacity than the Cl-ion, we found:

n KCNS.

5 gr. SiO<sub>2</sub> (5.7 % H<sub>2</sub>O) added to 25 cc. (26.187 gr.)

mgr CNS' found per gr. solution

in blank: 54.35, 54.30, 54.31 mean 54.32

after ads.: 55.91, 55.77, 55.85 mean 55.84

mgr K\* found per gr. solution

in blank: 37.30, 37.05 mean 37.17

after ads.: 35.36, 35.43, 35.32 mean 35.37

From this 0.21 gr. water are found to be adsorbed per gram dry silicagel, which would mean that indeed the counteracting of the waterbinding by the silicagel is less in the case of KCNS than of KCl.

Using LiCl as the electrolyte in solution, we found:

n LiCl.

5 gr. SiO<sub>2</sub> (5.7 % H<sub>2</sub>O) added to 25 cc. (26.401 gr.)

mgr Cl' found per gr. solution

in blank: 63.73, 63.65 mean 63.69

after ads.: 65.10, 65.76 mean 65.43

mgr Li' found per gr. solution

in blank: 12.63, 12.50 mean 12.56

after ads.: 12.75, 12.72 mean 12.73

<sup>1)</sup> The unequal adsorption of the two ions causes the solution to shift slightly to higher acidity.

Water adsorbed per gram dry silicagel is calculated to be *0.18 gr.* The positive Li-ion is probably adsorbed on the gelsurface, and its waterbinding capacity being higher than that of the K-ion, the wateradsorption is higher than in the case of KCl.

The influence of other ions will probably also be in accordance with their place in the lyotropic series.

#### 4. *The adsorption from water-alcohol solutions.*

It may be observed from paragraph 2 that the wateradsorption by silicagel is independent of the concentration of the sugar solutions. This fact becomes clear when we realize that even in the highest concentrations used, we are still far from any appreciable preponderance of the sugar molecules over those of the solvent, a 50 vol % sugar solution representing only a molar concentration of about 2.5 %.

In order to study the adsorption over the whole range of molar concentrations we determined the change of ethylalcohol-water solutions in contact with silicagel.

The necessary solutions were made up by weighing together absolute ethylalcohol and water into small flasks with well ground glass covers, 2 gr. of silicagel being added to 20 gr. solution.

The change in concentration relative to the blank was measured by means of a ZEISS interferometer<sup>1)</sup>. A difficulty presents itself in this method at the higher concentrations of alcohol, the refraction-concentration curve passing through a maximum and therefore the differences in refraction between neighbouring concentrations approaching zero. For this reason we

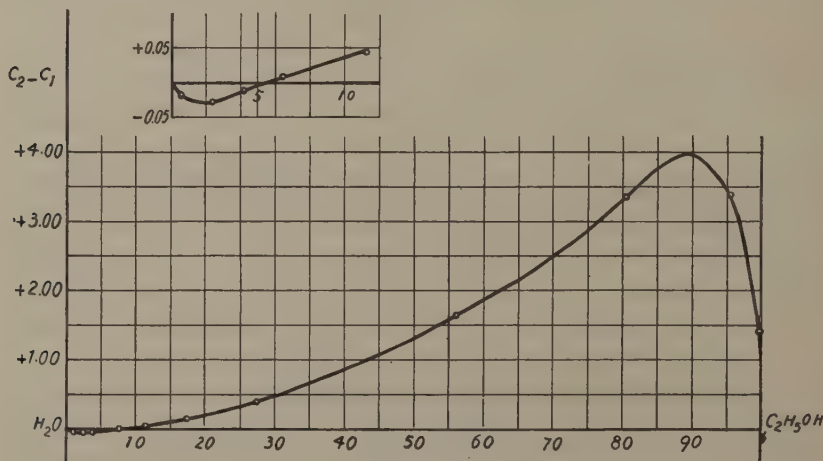


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Kindly placed at our disposal by Prof. N. SCHOORL. For details of this instrument see: LÖWE, Chem.-Ztg. **45**, 405 (1921).

COHEN and BRUINS, Zt. phys. Ch. **103**, 337 (1923).

diluted the solutions above 60 % alcohol by a known weight of water before taking their readings, thus allowing the comparison of the refractions to be made at a steeper part of the refraction-concentration curve.

The concentrations were recalculated and expressed in mole percent. The following changes were observed :

Alcohol conc.		Absolute change $c_2 - c_1$	Relative change $\frac{c_2 - c_1}{c_2}$
Blank $c_1$	After ads. $c_2$		
0.57	0.55	— 0.02	— 3.63 %
2.41	2.38	— 0.03	— 1.26 %
4.13	4.12	— 0.01	— 0.24 %
6.33	6.34	0.01	0.16 %
11.20	11.24	0.04	0.36 %
17.21	17.36	0.15	0.86 %
27.39	27.83	0.44	1.58 %
54.39	56.04	1.65	2.94 %
76.86	80.23	3.37	4.20 %
92.00	95.39	3.39	3.55 %
98.19	99.63	1.44	1.47 %

In fig. 1 the absolute changes are plotted against the equilibrium concentrations.

Only at the lower concentrations a positive adsorption of alcohol is found. At a concentration of about 6 mole percent (15 weight percent) no change is observed, alcohol and water being adsorbed in the same ratio in which they are present in solution. From all more concentrated solutions up to practically absolute alcohol a *preferential adsorption of water is found*. This adsorption shows a maximum at about 90 mole percent (95 weight percent) alcohol.

For the higher concentrations the negative adsorption of alcohol was confirmed by measuring the change in density by means of a pycnometer. The maximum was found in the same place as before. A quantity of 10 gr. silicagel to 30 gr. solution was used. (See table following page.)

The general trend of the apparent adsorption curve is in accordance with that found by BARTELL and FU<sup>1)</sup> for the adsorption from binary non-

<sup>1)</sup> BARTELL and FU, J. Physic. Chem. **33**, 1758 (1929).

aqueous mixtures by carbon, which they studied by measuring the heat of wetting.

These authors, having measured the adhesion tension of water against silica and calculated that of alcohol, state the adhesion tension of alcohol to

Mole percent alcohol		$c_2 - c_1$
Blank $c_1$	After ads. $c_2$	
26.33	26.99	0.66
44.58	46.15	1.57
79.50	83.24	3.74
90.36	93.13	2.77

be probably slightly below that of water. In accordance with the general principles developed by these authors we find that the component with the lower adhesion tension (in our case alcohol) is preferentially adsorbed only at low concentrations and then in small amounts. Moreover, the difference in adhesion tension between water and alcohol being small, the preferential adsorption of water, though undoubtedly present, does not give rise to greater changes than of about 4 % of the original concentrations.

I wish to express my indebtedness to Prof. H. R. KRUYT for the hospitality extended to me in his laboratory during the course of this investigation.

*Valenciennes, March 1931.*



**Mathematics.** — *Sur quelques intégrales définies se rattachant aux fonctions de BESSEL. III.* Par J. G. RUTGERS. (Communicated by Prof. JAN DE VRIES).

(Communicated at the meeting of March 28, 1931).

§ 7. Conformes aux intégrales (19) et (19a), (20) et (20a) sont les suivantes, où  $a$  est un nombre entier positif:

a. En composant  $x \times (15') - (17')$  resp.  $x \times (15'a) - (17'a)$  on trouve:

$$\int_0^x I_{-a}(x-\beta) (\sin \beta) (x-\beta)^{-a+3} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{x^{-a+4}}{-2a+7} \left\{ I_{-a+1}(x) - \frac{6}{(-2a+5)x} I_{-a+2}(x) - \right. \\ &\quad \left. - (-1)^{a-2} \frac{3}{2(2a-5)(a-2)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-4} \sin x \right\} \end{aligned} \right\} ..(19)$$

$$\int_0^x I_{-a}(x-\beta) (\cos \beta) (x-\beta)^{-a+3} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{x^{-a+4}}{-2a+7} \left\{ I_{-a}(x) + \frac{3(-2a+3)}{(-2a+5)x} I_{-a+1}(x) - \frac{6}{(-2a+5)x^2} I_{-a+2}(x) - \right. \\ &\quad \left. - (-1)^{a-2} \frac{3}{2(2a-5)(a-2)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-4} \cos x \right\} \end{aligned} \right\} ..(19'a)$$

b. En composant  $x^2 \times (15') - 2x \times (17') + (18')$  resp.  $x^2 \times (15'a) - 2x \times (17'a) + (18'a)$  on obtient:

$$\int_0^x I_{-a}(x-\beta) (\sin \beta) (x-\beta)^{-a+4} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{x^{-a+5}}{-2a+9} \left\{ I_{-a+1}(x) - \frac{12}{(-2a+7)x} I_{-a+2}(x) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{24}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+3}(x) - (-1)^{a-3} \frac{6}{(2a+5)(2a-7)(a-3)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-5} \cos x \right\} \end{aligned} \right\} ..(20)$$

$$\int_0^x I_{-a}(\lambda - \beta) (\cos \beta) (x - \beta)^{-a+4} d\beta =$$

$$= \frac{x^{-a+5}}{-2a+9} \left\{ I_{-a}(x) + \frac{8(-a+2)}{(-2a+7)x} I_{-a+1}(x) - \frac{48(-a+2)}{(-2a+5)(-2a+7)} I_{-a+2}(x) + \right. \quad (20'a)$$

$$\left. + (-1)^{a-3} \frac{6}{(2a-5)(2a-7)(a-3)} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-5} \sin x \right\}$$

§ 8. Aisément on déduit des intégrales précédentes les suivantes:

a. En composant  $(10a) \pm i \times (10)$  resp.  $(10'a) \pm i \times (10')$  on trouve après la substitution  $x - \beta = a$  dans les intégrales:

$$\int_0^x e^{\pm i(x-\alpha)} I_\nu(a) \alpha^\nu da = \frac{x^{\nu+1}}{2\nu+1} \{ I_\nu(x) \pm i I_{\nu+1}(x) \}, \{ R(\nu) > -\frac{1}{2} \}$$

$$\int_0^x e^{\pm i(x-\alpha)} I_{-a}(a) \alpha^{-a} da = \frac{x^{-a+1}}{-2a+1} \left\{ I_{-a}(x) \pm i I_{-a+1}(x) \mp \frac{(-1)^{a-1} i}{(a-1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-1} e^{\pm ix} \right\},$$

desquelles on déduit:

$$\int_0^x e^{\pm ix} I_\nu(a) \alpha^\nu da = \frac{x^{\nu+1}}{2\nu+1} e^{\pm ix} \{ I_\nu(x) \mp i I_{\nu+1}(x) \}, \{ R(\nu) > -\frac{1}{2} \} \dots (21)$$

$$\int_0^x e^{\pm i\alpha} I_{-a}(a) \alpha^{-a} da = \frac{x^{-a+1}}{-2a+1} e^{\pm ix} \{ I_{-a}(x) \mp i I_{-a+1}(x) \} \mp \frac{(-1)^{a-1} i}{(2a-1)(a-1)! 2^{a-1}} \dots (21')$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

En séparant dans (21) et (21') les parties réelles et imaginaires on trouve:

$$\int_0^x I_\nu(a) \alpha^\nu \sin a da = \frac{x^{\nu+1}}{2\nu+1} \{ I_\nu(x) \sin x - I_{\nu+1}(x) \cos x \}, \{ R(\nu) > -\frac{1}{2} \} \dots (21a)$$

$$\int_0^x I_\nu(a) \alpha^\nu \cos a da = \frac{x^{\nu+1}}{2\nu+1} \{ I_\nu(x) \cos x + I_{\nu+1}(x) \sin x \}, \dots (21b)$$

où  $R(\nu) > -\frac{1}{2}$  ou  $\nu$  est un nombre entier négatif;

$$\int_0^x I_{-a}(a) \alpha^{-a} \sin a da = \frac{x^{-a+1}}{-2a+1} \{ I_{-a}(x) \sin x - I_{-a+1}(x) \cos x \} -$$

$$- \frac{(-1)^{a-1}}{(2a-1)(a-1)! 2^{a-1}} \dots (21'a)$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

b. D'une telle manière on trouve en composant (12a)  $\pm i \times (12)$  resp. (12'a)  $\pm i \times (12')$  après quelques réductions les intégrales suivantes :

$$\int_0^{\infty} e^{\pm i a} I_{\nu}(a) a^{\nu+1} da = \frac{x^{\nu+2}}{2\nu+3} e^{\pm i x} \left\{ I_{\nu}(x) + \frac{1 \mp i x}{x} I_{\nu+1}(x) \right\}, \quad \{R(\nu) > -1\} \quad (22)$$

$$\int_0^x e^{\pm i a} I_{-a}(a) a^{-a+1} da = \frac{x^{-a+2}}{-2a+3} e^{\pm i x} \left\{ I_{-a}(x) + \frac{1 \mp i x}{x} I_{-a+1}(x) \right\} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{(-1)^{a-1}}{(2a-3)(a-1)! 2^{a-1}} \end{aligned} \right\} \quad (22')$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

En séparant dans (22) et (22') les parties réelles et imaginaires on trouve :

$$\int_0^x I_{\nu}(a) a^{\nu+1} \sin a da = \frac{x^{\nu+2}}{2\nu+3} \left\{ I_{\nu}(x) \sin x + \frac{\sin x - x \cos x}{x} I_{\nu+1}(x) \right\}, \quad (22a)$$

où  $R(\nu) > -1$  ou  $\nu$  est un nombre entier négatif;

$$\int_0^x I_{\nu}(a) a^{\nu+1} \cos a da = \frac{x^{\nu+2}}{2\nu+3} \left\{ I_{\nu}(x) \cos x + \frac{\cos x + x \sin x}{x} I_{\nu+1}(x) \right\}, \quad \left. \begin{aligned} &\{R(\nu) > -1\} \end{aligned} \right\} \quad (22b)$$

$$\int_0^x I_{-a}(a) a^{-a+1} \cos a da = \frac{x^{-a+2}}{-2a+3} \left\{ I_{-a}(x) \cos x + \frac{\cos x + x \sin x}{x} I_{-a+1}(x) \right\} + \left. \begin{aligned} &\frac{(-1)^{a-1}}{(2a-3)(a-1)! 2^{a-1}} \end{aligned} \right\} \quad (22'b)$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

c. En composant (15a)  $\pm i \times (15)$  resp. (15'a)  $\pm i \times (15')$  on trouve après quelques réductions les intégrales suivantes :

$$\int_0^x e^{\pm i x} I_{\nu}(a) a^{\nu+2} da = \frac{x^{\nu+3}}{2\nu+5} e^{\pm i x} \left\{ I_{\nu}(x) + \frac{4(\nu+1) \mp i(2\nu+3)x}{x} I_{\nu+1}(x) \pm \right. \left. \begin{aligned} &\pm \frac{2i}{(2\nu+3)x} I_{\nu+2}(x) \end{aligned} \right\}, \quad \{R(\nu) > -3/2\} \quad (23)$$

$$\int_0^x e^{\pm ia} I_{-a}(a) a^{-a+2} da = \frac{x^{-a+3}}{-2a+5} e^{\pm ix} \left\{ I_{-a}(x) + \right. \\ \left. + \frac{4(-a+1) \mp i(-2a+3)x}{x} I_{-a+1}(x) \pm \frac{2i}{(-2a+3)x} I_{-a+2}(x) \right\} \mp \frac{(-1)^{a-2} i}{(2a-3)(2a-5)(a-2)! 2^{a-3}}, \quad (23')$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

En séparant dans (23) et (23') les parties réelles et imaginaires on a :

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+2} \sin a da = \frac{x^{\nu+3}}{2\nu+5} \left\{ I_\nu(x) \sin x + \right. \\ \left. + \frac{4(\nu+1) \sin x - (2\nu+3)x \cos x}{(2\nu+3)x} I_{\nu+1}(x) + \frac{2 \cos x}{(2\nu+3)x} I_{\nu+2}(x) \right\}, \quad (23a) \\ \{R(\nu) > -3/2\}$$

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+2} \cos a da = \frac{x^{\nu+3}}{2\nu+5} \left\{ I_\nu(x) \cos x + \right. \\ \left. + \frac{4(\nu+1) \cos x + (2\nu+3)x \sin x}{(2\nu+3)x} I_{\nu+1}(x) - \frac{2 \sin x}{(2\nu+3)x} I_{\nu+2}(x) \right\}, \quad (23b)$$

où  $R(\nu) = -3/2$  ou  $\nu$  est un nombre entier négatif ;

$$\int_0^x I_{-a}(a) a^{-a+2} \sin a da = \frac{x^{-a+3}}{-2a+5} \left\{ I_{-a}(x) \sin x + \right. \\ \left. + \frac{4(-a+1) \sin x - (-2a+3)x \cos x}{(-2a+3)x} I_{-a+1}(x) + \right. \\ \left. + \frac{2 \cos x}{(-2a+3)} I_{-a+2}(x) \right\} - \frac{(-1)^{a-2}}{(2a-3)(2a-5)(a-2)! 2^{a-3}}, \quad (23'a)$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

d. De même on trouve en composant (19a)  $\pm i \times$  (19) resp. (19'a)  $\pm i \times$  (19') après quelques réductions les intégrales suivantes :

$$\int_0^x e^{\pm ia} I_\nu(a) a^{\nu+3} da = \frac{x^{\nu+4}}{2\nu+7} e^{\pm ix} \left\{ I_\nu(x) + \frac{3(2\nu+3) \mp i(2\nu+5)x}{(2\nu+5)x} I_{\nu+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{6(1 \mp ix)}{(2\nu+5)x^2} I_{\nu+2}(x) \right\}, \quad \{R(\nu) > -2\} \quad (24)$$

$$\int_0^x e^{\pm i a} I_{-a}(a) a^{-a+3} da = \frac{x^{-a+4}}{-2a+7} \left\{ I_{-a}(x) + \right. \\ \left. + \frac{3(-2a+3) \mp i(-2a+5)x}{(-2a+5)x} I_{-a+1}(x) - \frac{6(1 \mp ix)}{(-2a+5)x^2} I_{-a+2}(x) \right\} + \dots (24') \\ + (-1)^{a-2} \frac{3}{(2a-5)(2a-7)(a-2)! 2^{a-3}},$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

En séparant dans (24) et (24') les parties réelles et imaginaires on obtient :

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+2} \sin a da = \frac{x^{\nu+4}}{2\nu+7} \left\{ I_\nu(x) \sin x + \right. \\ \left. + \frac{3(2\nu+3) \sin x - (2\nu+5)x \cos x}{(2\nu+5)x} I_{\nu+1}(x) - \frac{6(\sin x - x \cos x)}{(2\nu+5)x^2} I_{\nu+2}(x) \right\}, \dots (24a)$$

où  $R(\nu) > -2$  ou  $\nu$  est un nombre entier négatif ;

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+3} \cos a da = \frac{x^{\nu+4}}{2\nu+7} \left\{ I_\nu(x) \cos x + \right. \\ \left. + \frac{3(2\nu+3) \sin x + (2\nu+5)x \cos x}{(2\nu+5)x} I_{\nu+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{6(\cos x + x \sin x)}{(2\nu+5)x^2} I_{\nu+2}(x) \right\}, \{ R(\nu) > -2 \} \dots (24b)$$

$$\int_0^x I_{-a}(a) a^{-a+3} \cos a da = \frac{x^{-a+4}}{-2a+7} \left\{ I_{-a}(x) \cos x + \right. \\ \left. + \frac{3(-2a+3) \cos x + (-2a+5)x \sin x}{(-2a+5)x} I_{-a+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{6(\cos x + x \sin x)}{(-2a+5)x} I_{-a+2}(x) \right\} + (-1)^{a-2} \frac{3}{(2a-5)(2a-7)(a-2)! 2^{a-3}}, \dots (24'b)$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

e. Enfin nous trouvons en composant (20a)  $\pm i \times (20)$  resp. (20'a)  $\pm i \times (20')$  après quelques réductions les intégrales suivantes :



$$\int_0^x e^{\pm i\alpha} I_\nu(a) a^{\nu+4} da = \frac{x^{\nu+5}}{2\nu+9} e^{\pm ix} \left[ I_\nu(x) + \frac{8(\nu+1) \mp i(2\nu+7)x}{(2\nu+7)x} I_{\nu+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{12\{4(\nu+2) \mp i(2\nu+5)x\}}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+2}(x) \mp \frac{24i}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+3}(x) \right] \cdot \{R(\nu) > -5/2\} \quad ..(25)$$

$$\int_0^x e^{\pm i\alpha} I_{-a}(a) a^{-a+4} da = \frac{x^{-a+5}}{-2a+9} e^{\pm ix} \left[ I_{-a}(x) + \right. \\ \left. + \frac{8(-a+2) \mp i(-2a+7)x}{(-2a+7)x} I_{-a+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{12\{4(-a+2) \mp i(-2a+5)x\}}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+2}(x) \mp \frac{24i}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+3}(x) \right] \pm \\ \pm (-1)^{a-3} \frac{3i}{(2a-5)(2a-7)(a-3)/2^{a-6}} \quad ..(25')$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

En séparant dans (25) et (25') les parties réelles et imaginaires on trouve :

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+4} \sin a da = \frac{x^{\nu+5}}{2\nu+9} \left[ I_\nu(x) \sin x + \right. \\ \left. + \frac{8(\nu+2) \sin x - (2\nu+7)x \cos x}{(2\nu+7)x} I_{\nu+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{12\{4(\nu+2) \sin x - (2\nu+5)x \cos x\}}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+2}(x) - \right. \\ \left. - \frac{24 \cos x}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+3}(x) \right] \cdot \{R(\nu) < -5/2\} \quad ..(25a)$$

$$\int_0^x I_\nu(a) a^{\nu+4} \cos a da = \frac{x^{\nu+5}}{2\nu+9} \left[ I_\nu(x) \cos x + \right. \\ \left. + \frac{8(\nu+2) \cos x + (2\nu+7)x \sin x}{(2\nu+7)x} I_{\nu+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{12\{4(\nu+2) \cos x + (2\nu+5)x \sin x\}}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+2}(x) + \frac{24 \cos x}{(2\nu+5)(2\nu+7)x^2} I_{\nu+3}(x) \right] \cdot \quad ..(25b)$$

où  $R(\nu) > -5/2$  ou  $\nu$  est un nombre entier négatif;

$$\int_0^x I_{-a}(\alpha) \alpha^{-a+4} \sin \alpha \, d\alpha = \frac{x^{-a+5}}{-2a+9} \left[ I_{-a}(x) \sin x + \right. \\ \left. + \frac{8(-a+2) \sin x - (-2a+7)x \cos x}{(-2a+7)x} I_{-a+1}(x) - \right. \\ \left. - \frac{12\{4(-a+2) \sin x - (-2a+5)x \cos x\}}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+2}(x) - \right. \\ \left. - \frac{24 \cos x}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+3}(x) \right] - \frac{(-1)^{a-3} 3}{(2a-5)(2a-7)(2a-9)(a-3)! 2^{a-6}}, \quad \dots(25'a)$$

où  $a$  est un nombre entier positif.

§ 9. Finalement nous déduirons des formules (1) jusqu'à (9) encore quelques intégrales spéciales au moyen des relations:

$$I_{n+1/2}(x) = \frac{1}{(2x)^n} \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_{p=0}^n \frac{(2n-p)!}{p!(n-p)!} (2x)^p \cos \left\{ (p+1) \frac{\pi}{2} - x \right\} = \frac{1}{(2x)^n} \sqrt{\frac{2}{\pi x}} A_n(x),$$

$$I_{n-1/2}(x) = \frac{(-1)^n}{(2x)^n} \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_{p=0}^n \frac{(2n-p)!}{p!(n-p)!} (2x)^p \sin \left\{ (p+1) \frac{\pi}{2} - x \right\} = \frac{(-1)^n}{(2x)^n} \sqrt{\frac{2}{\pi x}} B_n(x),$$

$$\text{où} \quad A_n(x) = \sum_{p=0}^n \frac{(2n-p)!}{p!(n-p)!} (2x)^p \cos \left\{ (p+1) \frac{\pi}{2} - x \right\}$$

$$\text{et} \quad B_n(x) = \sum_{p=0}^n \frac{(2n-p)!}{p!(n-p)!} (2x)^p \sin \left\{ (p+1) \frac{\pi}{2} - x \right\},$$

$n$  étant un nombre entier positif ou nulle.

a. En posant  $\varrho = n - \nu$  dans (1) jusqu'à (9) on obtient après quelques réductions les intégrales suivantes:

$$\int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^\nu \beta^{n-\nu} d\beta = \\ = \frac{\Gamma(\nu+1/2) \Gamma(n-\nu+1/2)}{2^n n! \pi} A_n(x), \quad -\frac{1}{2} < R(\nu) < n + \frac{1}{2} \quad \dots(26)$$

$$\int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^\nu \beta^{n-\nu+1} d\beta = \\ = \frac{\Gamma(\nu+1/2) \Gamma(n-\nu+3/2)}{2^n (n+1)! \pi} x A_n(x), \quad -\frac{1}{2} < R(\nu) < n + 1 \quad \dots(27)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{n-\nu} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(n-\nu+1/2)}{2^n (n+1)! \pi} x A_n(x), -1 < R(\nu) < n + \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots (28)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{n-\nu+1} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(n-\nu+3/2)}{2^n (n+2)! \pi} \{x^2 A_n(x) + \frac{1}{2} A_{n+1}(x)\}, -1 < R(\nu) < n+1 \end{aligned} \right\} \dots (29)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^\nu \beta^{n-\nu+2} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+1/2) \Gamma(n-\nu+3/2)}{2^n (n+2)! \pi} \left\{ \left(n-\nu+\frac{3}{2}\right) x^2 A_n(x) - \frac{\nu+1/2}{2} A_{n+1}(x) \right\}, \\ &\quad -\frac{1}{2} < R(\nu) < n + \frac{3}{2} \end{aligned} \right\} \dots (30)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{n-\nu} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(n-\nu+1/2)}{2^n (n+2)! \pi} \left\{ \left(\nu+\frac{3}{2}\right) x^2 A_n(x) - \frac{n-\nu+1/2}{2} A_{n+1}(x) \right\}, \\ &\quad -\frac{3}{2} < R(\nu) < n + \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots (31)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{n-\nu+2} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(n-\nu+3/2)}{2^n (n+3)! \pi} \left\{ \left(n-\nu+\frac{3}{2}\right) x^3 A_n(x) + \frac{2n-3\nu+3/2}{2} x A_{n+1}(x) \right\}, \\ &\quad -1 < R(\nu) < n + \frac{3}{2} \end{aligned} \right\} \dots (32)$$

$$\int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{n-\nu+1} d\beta = \left. \begin{aligned} &= \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(n-\nu+3/2)}{2^n (n+3)! \pi} \left\{ \left(\nu+\frac{3}{2}\right) x^3 A_n(x) - \frac{n-3\nu-3/2}{2} x A_{n+1}(x) \right\}, \\ &\quad -\frac{3}{2} < R(\nu) < n+1 \end{aligned} \right\} \dots (33)$$

$$\left. \begin{aligned} \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{n-\nu}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{n-\nu+2} d\beta &= \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\frac{3}{2}) \Gamma(n-\nu+\frac{3}{2})}{2^n (n+4)! \pi} \left\{ \left(\nu+\frac{3}{2}\right) (n-\nu+\frac{3}{2}) x^4 A_n(x) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{n^2-2(3\nu+1)n+\frac{3}{2}(4\nu^2-1)}{2} x^2 A_{n+1}(x) + \frac{3}{4} \left(\nu+\frac{3}{2}\right) (n-\nu+\frac{3}{2}) A_{n+2}(x) \right\}, \\ &\quad -\frac{3}{2} < R(\nu) < n + \frac{3}{2} \end{aligned} \right\} \dots (34)$$

b. En posant  $\varrho = -\nu - 1$  dans (2) jusqu'à (9) on obtient les intégrales suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^\nu \beta^{-\nu} d\beta &= \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\frac{1}{2}) \Gamma(-\nu+\frac{1}{2})}{\pi} B_0(x) = \frac{\cos x}{\sin(\nu+\frac{1}{2})\pi}, \quad -\frac{1}{2} < R(\nu) < 0 \end{aligned} \right\} \dots (35)$$

$$\left. \begin{aligned} \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{-\nu-1} d\beta &= \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\frac{3}{2}) \Gamma(-\nu-\frac{1}{2})}{\pi} B_0(x) = \frac{\cos x}{\sin(\nu+\frac{3}{2})\pi}, \quad -1 < R(\nu) < -\frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots (36)$$

$$\left. \begin{aligned} \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{-\nu} d\beta &= \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\frac{3}{2}) \Gamma(-\nu+\frac{1}{2})}{\pi} x \left\{ B_0(x) + \frac{1}{x} A_0(x) \right\} = \\ &= \frac{\nu+\frac{1}{2}}{\sin(\nu+\frac{1}{2})\pi} (x \cos x + \sin x), \quad -1 < R(\nu) < 0 \end{aligned} \right\} \dots (37)$$

$$\left. \begin{aligned} \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^\nu \beta^{-\nu+1} d\beta &= \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\frac{1}{2}) \Gamma(-\nu+\frac{1}{2})}{\pi} x \left\{ \left(-\nu+\frac{1}{2}\right) B_0(x) - \frac{\nu+\frac{1}{2}}{x} A_0(x) \right\} = \\ &= \frac{1}{\sin(\nu+\frac{1}{2})\pi} \left\{ \left(-\nu+\frac{1}{2}\right) x \cos x - \left(\nu+\frac{1}{2}\right) \sin x \right\}, \quad -\frac{1}{2} < R(\nu) < \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots (38)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{-\nu-1} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu-1/2)}{\pi} x \left\{ (\nu+\frac{3}{2}) B_0(x) + \frac{\nu+1/2}{x} A_0(x) \right\} = \\
 & = \frac{1}{\sin(\nu+3/2)\pi} \{ (\nu+\frac{3}{2}) x \cos x + (\nu+\frac{1}{2}) \sin x \}, -\frac{3}{2} < R(\nu) < -\frac{1}{2}
 \end{aligned} \quad \dots (39)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{-\nu+1} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu+1/2)}{2\pi} x^2 \left\{ (-\nu+\frac{1}{2}) B_0(x) - \frac{3\nu+1/2}{x} A_0(x) \right\} = \\
 & = -\frac{\nu+1/2}{2 \sin(\nu+1/2)\pi} x \{ (-\nu+\frac{1}{2}) x \cos x + (3\nu+\frac{1}{2}) \sin x \}, -1 < R(\nu) < \frac{1}{2}
 \end{aligned} \quad \dots (40)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{-\nu} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu+1/2)}{2\pi} x^2 \left\{ (\nu+\frac{3}{2}) B_0(x) + \frac{3\nu+5/2}{x} A_0(x) \right\} = \\
 & = \frac{\nu+1/2}{2 \sin(\nu+1/2)\pi} x \{ (\nu+\frac{3}{2}) x \cos x + (3\nu+\frac{5}{2}) \sin x \}, -\frac{3}{2} < R(\nu) < 0
 \end{aligned} \quad \dots (41)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu(x-\beta) I_{-\nu-1}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{-\nu+1} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu+1/2)}{6\pi} x^3 \left\{ (\nu+\frac{3}{2}) (-\nu+\frac{1}{2}) B_0(x) - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{6(\nu+1/2)^2}{x} A_0(x) + \frac{3(\nu+3/2)(-\nu+1/2)}{2x^3} A_1(x) \right\} = \\
 & = \frac{\nu+1/2}{6 \sin(\nu+1/2)\pi} [(\nu+\frac{3}{2})(-\nu+\frac{1}{2}) \{ (x^3-3x) \cos x + 3 \sin x \} - \\
 & \quad - 6(\nu+\frac{1}{2})^2 x^2 \sin x], -\frac{3}{2} < R(\nu) < \frac{1}{2}
 \end{aligned} \quad \dots (42)$$

c. En posant  $\varrho = -\nu - 2$  dans (7), (8) et (9) on obtient les intégrales suivantes :



$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{-\nu-2}(\beta) (x-\beta)^{\nu+1} \beta^{-\nu} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu-1/2)}{\pi} \left\{ \frac{\nu+1/2}{2} B_1(x) - (3\nu+\frac{5}{2}) B_0(x) \right\} = \\
 & = \frac{1}{\sin(\nu+3/2)\pi} \{ (\nu+\frac{1}{2}) x \sin x - 2(\nu+1) \cos x \}, -1 < R(\nu) < -\frac{1}{2}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\int_0^x} \right\} \dots (43)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{-\nu-2}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{-\nu-1} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu-1/2)}{\pi} \left\{ -\frac{\nu+3/2}{2} B_1(x) + (3\nu+\frac{7}{2}) B_0(x) \right\} = \\
 & = \frac{1}{\sin(\nu+3/2)\pi} \{ (\nu+\frac{1}{2}) \cos x - 2(\nu+\frac{3}{2}) x \sin x \}, -\frac{3}{2} < R(\nu) < -1
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\int_0^x} \right\} \dots (44)$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_\nu (x-\beta) I_{-\nu-2}(\beta) (x-\beta)^{\nu+2} \beta^{-\nu} d\beta = \\
 & = \frac{\Gamma(\nu+3/2) \Gamma(-\nu-1/2)}{2\pi} \left\{ \frac{(\nu+3/2)(\nu+1/2)}{2} x B_1(x) - \right. \\
 & \left. - (6\nu^2+12\nu+\frac{1}{2}) x B_0(x) - 3(\nu+\frac{3}{2})(\nu+\frac{1}{2}) A_0(x) \right\} = \\
 & = \frac{1}{2 \sin(\nu+3/2)\pi} \{ (\nu+\frac{1}{2})(\nu+\frac{3}{2})(x^2-3) \sin x - (5\nu^2+10\nu+\frac{9}{4}) x \cos x \}, \\
 & \qquad \qquad \qquad -\frac{3}{2} < R(\nu) < -\frac{1}{2}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\int_0^x} \right\} \dots (45)$$

## ERRATUM.

Pag. 427, Formule (20'), lisez :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^x I_{-a} (x-\beta) (\sin \beta) (x-\beta)^{-a+4} d\beta = \\
 & = \frac{x^{-a+5}}{-2a+9} \left\{ I_{-a+1}(x) - \frac{12}{(-2a+7)x} I_{-a+2}(x) + \right. \\
 & \left. + \frac{24}{(-2a+5)(-2a+7)x^2} I_{-a+3}(x) - (-1)^{a-3} \frac{6}{(2a-5)(2a-7)(a-3)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{a-5} \cos x \right\}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\int_0^x} \right\} \dots (20')$$

**Chemistry.** — *Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts.* II. Von A. SMITS, E. L. SWART, P. BRUIN und W. M. MAZEE. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

### 1. *Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten.*

Wie in der vorigen Abhandlung <sup>1)</sup> angekündigt, wollen wir jetzt mit der Beschreibung unserer Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten anfangen. Der Apparat, welcher dabei angewandt wurde, ist, wie wir schon bemerkten, eine Modifikation des Apparates, den SMITS für TERWEN i. J. 1913 zur Prüfung des von ihm bereiteten Cyans anfertigen liess <sup>2)</sup>.

Dieser modifizierte Apparat, in Fig. 1 wiedergegeben, ist nicht nur eine Kombination von einem Quecksilberdifferentialmanometer mit einem Quecksilberindikator, sondern auch mit einer Destillationsvorrichtung, denn der Apparat enthält zwei oder mehr Kondensationsröhre mit Kapillare, welche abgeschmolzen werden können. Wir wollen anfangen mit der Beschreibung einiger Experimente mit einem Apparat wie Fig. 1 zeigt, welcher aber die Gefässe *D* und *E* nicht enthält. Denken wir uns nun, dass das Rohr *C* mit Hexan gefüllt ist, welches wir gasfrei machen wollen, und zu gleicher Zeit auf seine Reinheit zu prüfen beabsichtigen.

Das Füllrohr ist danach abgeschmolzen und das Rohr *C* in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht. Die Hähne der Röhre *p* und *q* sind noch geöffnet und das Quecksilber steht also in den Röhren *A* und *F* gleich hoch. Wenn wir nun den Apparat durch *p* und *q* gleichzeitig evakuieren, so bleibt der Stand der Quecksilberoberflächen ungeändert. Während dieses Evakuierens wird der feste Stoff in *C* wiederholt durch vorsichtiges Erwärmen geschmolzen und dann wieder durch Abkühlung in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Dann öffnet man ein wenig die Hähne des Rohres *p*, sodass das Quecksilber bis zu *G* aufgepresst wird, in welchem Fall die Gefässe *B* und *C* noch mit einander kommunizieren. Jetzt entfernt man das Dewargefäß mit flüssiger Luft von *C* und kühlt *B* in schmelzendem Eis, während *C* bis zur Zimmertemperatur erhitzt wird, sodass ein Teil der Flüssigkeit von *C* nach *B* destilliert. Während die Destillation noch stattfindet, presst man das Quecksilber in den Differentialmanometer *M* und darauf stellt man die Gefässe *B* und *C* in einem Bad von z. B. 0°. Das Manometer *M* wird dann die Dampfdruckdifferenz des Restes und des Destillats angeben. Um den Apparat als Dampfdruck-

<sup>1)</sup> Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. **34**, 160, (1931).

<sup>2)</sup> Dissertation Amsterdam, 1913. Z.f. phys. Chem. **91**, 469 (1916).

indikator zu benutzen, wird das Rohr  $q$  mit unserer Druckregulierungsvorrichtung, welche auch ein Quecksilbermanometer enthält, verbunden. Hat

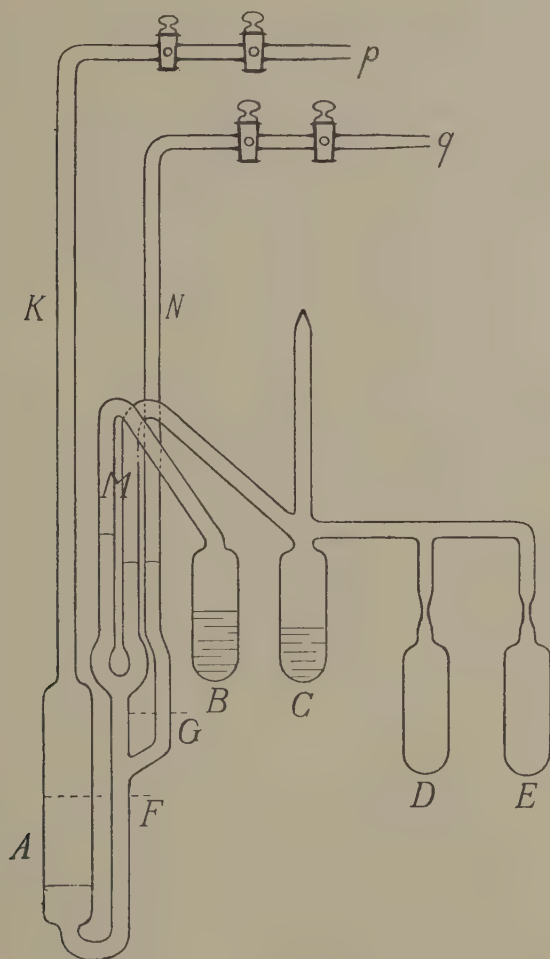


Fig. 1.

man nun den Druck so eingestellt, dass die Quecksilberoberfläche in  $N$  ebenso hoch steht als eine der zwei Quecksilberoberflächen in  $M$ , so kann man an dem Manometer der Druckregulierungsvorrichtung den absoluten Wert des Dampfdruckes ablesen.

Mittels dieser Methode lässt sich ein Stoff auf sehr scharfe Weise auf seine Reinheit prüfen, denn wenn ein reiner Stoff sich unär verhält, soll dieser bei fraktionierter Destillation einen Rest und ein Destillat liefern von *vollkommen* gleichem Dampfdruck.

Wenn diese Methode auf Hexan angewandt wurde, beobachteten wir

ungeachtet dieser Stoff in *C* während des Evakuierens wiederholt zur Erstarrung und Verflüssigung gebracht worden war, ein ganz unerwartetes Verhalten.

Nachdem die Hälfte der Flüssigkeit von *C* nach *D* destilliert wurde fanden wir dass der Dampfdruck des Destillats bei 0° sogar 5 mm. Hg höher war, als derjenige des Restes. Dass dieser Effekt nicht einer Verunreinigung, sondern Spuren Gas (Luft) zuzuschreiben war, welche bei der gewöhnlichen Methode zur Luftfreimachung nicht entfernt waren, liess sich leicht beweisen. Wenn wir nämlich das Quecksilber im Manometer *M* sinken liessen und während nur einer Minute *B* und *C* mit einander kommunizieren liessen, und dann das Quecksilber wieder in *M* hinaufpressten, so war die Dampfdruckdifferenz vollkommen verschwunden. Wenn aber danach die Temperatur des Bades von 0° bis zu 15° erhöht worden war, konnte wieder eine Dampfdruckdifferenz, deren Zeichen und Grösse von dem relativen Volum von *B* und *C* und von den Mengen Flüssigkeit in diesen Gefässe abhängig war, konstatiert werden. Ein Beispiel: in einem Fall, wobei die Volumina der zwei Teile, welche die Gefässe *B* und *C* enthielten, gleich waren, wurde nach Abdestillation von einem Drittel der Flüssigkeit bei 0° der Dampfdruck des Destillats wieder ungefähr 5 mm. Hg höher als der des Restes gefunden. Es wurde eine Minute die Kommunikation hergestellt und dann wieder unterbrochen. Die Dampfdruckdifferenz war vollkommen verschwunden. Nachdem das Bad auf 15° erhitzt war, zeigte das Destillat einen Dampfdruck, welcher jetzt 7 mm. Hg niedriger als derjenige des Restes war.

Diese Erscheinung zeigt aufs deutlichste, dass der Effekt durch eine Spur Gas verursacht ist. In dem Rest, deren Menge zweimal so gross war als diejenige des Destillats, war bei 0° noch so viel Gas gelöst, dass bei 15° das Zeichen der Druckdifferenz umkehren konnte.

Um nun die Flüssigkeit vollkommen von Gas befreien zu können, wurden an dem Apparat noch zwei Gefässe *D* und *E* angeschmolzen. Man muss sich vorstellen, dass die Flüssigkeit zum grössten Teil in *B* ist, indem nur einige Tropfen sich in *C* und *D* befinden. Nachdem man nun die Quecksilberoberfläche in dem Indikator bis *G* hat sinken lassen, wurde *E* in Eis gekühlt und *B* vorsichtig mit der Hand erwärmt. Während der letzten Periode der Destillation wurden auch *C* und *D* erwärmt, um mit dem Dampf diese Gefässe auszuspülen. Als nun  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit aus *B* abdestilliert war, wurde gleichzeitig das Gefäss *B* in ein Bad von festem  $\text{CO}_2$  und Alkohol, und das Gefäss *E* in ein Bad von flüssiger Luft hineingeführt. Bei der Temperatur des ersten Bades,  $-80^\circ$ , ist der Dampfdruck des flüssigen Hexans praktisch null. Während dieser Manipulation war es natürlich notwendig den Druck in *N* und *K* zu ändern, damit die Quecksilberoberfläche ungefähr bei *G* blieb. Das Gefäss *E* wurde nun rasch abgeschmolzen und der Rest in *B* auf die oben beschriebene Weise auf seine Reinheit geprüft. Meistens stellte sich heraus, dass das Hexan jetzt vollkommen rein und gasfrei war. Wenn dieses noch nicht der Fall war.

konnte dieselbe Manipulation nochmals mit dem Gefäss *D* wiederholt werden.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass man für jede andere Flüssigkeit die Temperaturen natürlich anders wählen muss. Handelt es sich zum Beispiel um Benzen, so kühlt man *E* während der Destillation in einem Bade von  $-80^{\circ}$  und *B* in einem Bade von  $0^{\circ}$ . Nach Beendigung der Destillation taucht man in diesem Fall beide Gefässe *B* und *E* in ein Bad mit flüssiger Luft hinein. Das Ziel ist eine *sehr langsame, gleichmässige Verdampfung* zu unterhalten und dafür Sorge zu tragen, dass *bis auf den letzten Moment* der Dampfstrom sich von *B* nach *E* bewegt, damit das mitgeführte Gas keine Gelegenheit hat nach *B* zurück zu diffundieren.

Es ist sehr merkwürdig, dass die besten Resultate erhalten werden mit einer *langsamen* Destillation. Eine *rasche* Verdampfung führte nicht zum Ziel.

Unsere Versuche haben also gezeigt, dass die gebräuchliche Methode zur Gasfreimachung von Flüssigkeiten, wobei man wiederholt die Flüssigkeit im Hochvakuum erstarren und den festen Stoff wieder schmelzen lässt, absolut ungenügend ist um die Flüssigkeit wirklich gasfrei zu machen. Man denkt, dass, wenn, nachdem die Flüssigkeit schliesslich in flüssiger Luft abgekühlt ist, die elektrischen Entladungen von einer Spannung, welche mit einer Funkenlänge von 1 cm. in der Luft korrespondiert, nicht mehr hindurch gehen, das Gas völlig entfernt ist, doch das ist leider gar nicht der Fall, denn wenn die Flüssigkeit sich in einem Apparat, wie oben beschrieben befindet und man prüft sie auf die hier angegebene Weise, so findet man immer, dass die Flüssigkeit noch sehr merkbare Mengen Gas enthält.

## 2. *Neue Methode zum Studium des Einflusses intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts in Flüssigkeiten.*

Unsere neuen Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts, mittelst Dampfdruckmessungen, wurden nun auf folgende Weise ausgeführt.

Erstens wurde die Flüssigkeit im Apparat Fig. 2 auf die oben beschriebene Weise gasfrei gemacht, wobei die Gefässe *A'* und *B'* wie die Gefässe *C* und *D* in Fig. 1 fungierten. *L'* war mit der Hochvakuumpumpe verbunden und nach dem Evakuieren war *P'* abgeschmolzen. Wenn der Prozess der Gasfreimachung beendet war, wurde auch *C'* abgeschmolzen und war ein Vorratsgefäss mit der gasfreien Flüssigkeit erhalten.

Figur 3 zeigt unseren neuen Dampfdruckapparat, der unter Anderen ein feingeschliffenes Glasventil mit Eisendrahtfüllung enthält. Wenn der Apparat auf die bekannte Weise sorgfältig gereinigt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht, wurde er im Hochvakuum auf eventuelles Lecken geprüft, nachdem *M* abgeschmolzen war. War der Apparat vollkommen dicht befunden, so wurden die Röhren *R* und *P* an die  $P_2O_5$ -Destillationsröhre



angeschmolzen und im Sauerstoffstrom reines  $P_2O_5$  hineindestilliert. Dann wurde bei  $R$  und  $P$  abgeschmolzen und der Apparat bei  $E$  mit der Hoch-

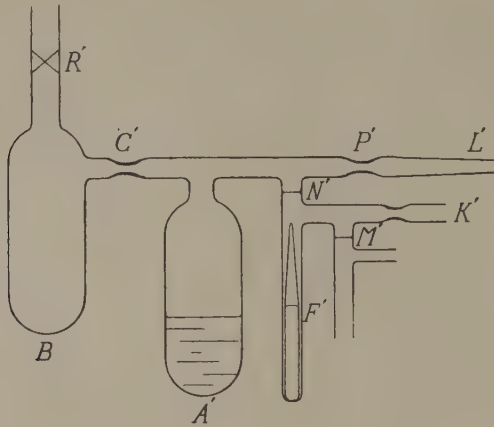


Fig. 2.

vakuumpumpe verbunden, indem  $D$  in flüssiger Luft hineingetaucht war. Während der Evakuierung wurde das Ventil mittelst eines Elektro-

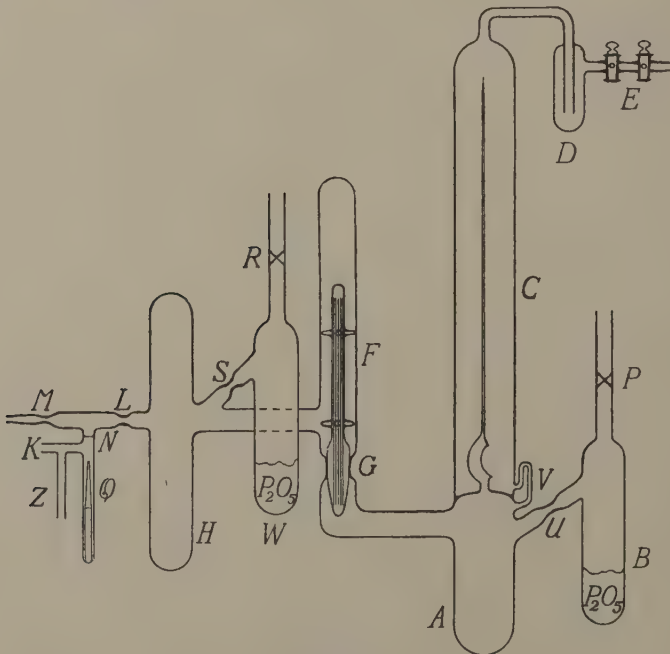


Fig. 3.

magneten hinaufgezogen, damit beide Teile des Apparates miteinander kommunizierten. Wenn ein Hochvakuum erreicht war, wurde das Phos-

phosphoroxyd von *B* nach *A* und von *W* nach *H* destilliert, während das Gefäß *D* fortwährend in flüssiger Luft getaucht blieb. Darauf wurden die Röhren *U* und *S* abgeschmolzen und die Brücke *V* durchgeschmolzen. Der Apparat konnte dann horizontal gelegt werden, in welcher Lage der Elektromagnet nicht mehr erforderlich war, um die Kommunikation zwischen den zwei Teilen des Apparates aufrecht zu erhalten.

Um nun den Apparat mit der gasfreien Flüssigkeit zu beschicken, wurde das Rohr *F'* von Fig. 2 und *Q* von Fig. 3 von einem elektromagnetischen Brecher versehen, wonach man die Röhre *K'* von dem Vorratsgefäß und *K* des Apparates (Fig. 3) zusammenschmolz. Darauf verband man *Z* mit der Hochvakuumpumpe, indem das Zwischenstück mit den zwei elektromagnetischen Brechern stark geglüht und die Flüssigkeit in *A'* natürlich in flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach einiger Zeit wurde dann *Z* abgeschmolzen, die Diaphragmen *N* und *N'* durchgeschlagen und ein Teil der Gasfreien Flüssigkeit in *H* destilliert. Dann wurde *K'* und *L* abgeschmolzen und der Dampfdruckdestillierungsapparat war fertig, indem das Vorratsgefäß für eine nächste Füllung dienen konnte.

In Fig. 4 ist ein Apparat angegeben, der schon vom Anfang an einfacher

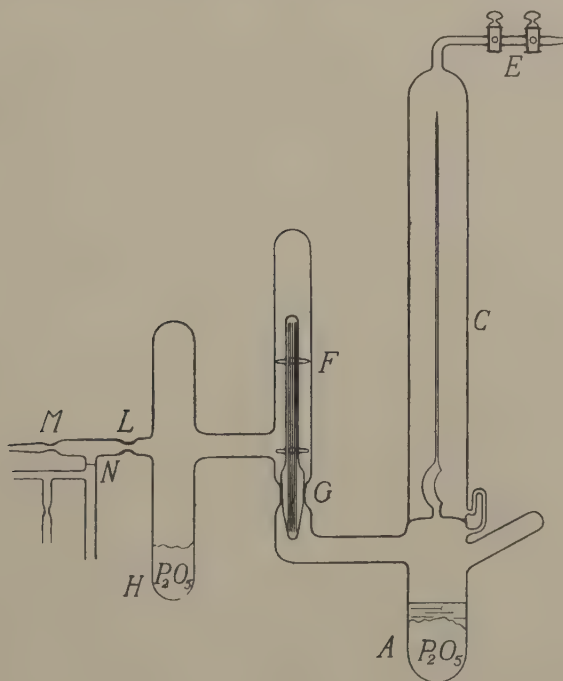


Fig. 4.

zusammengestellt war. Die einfachere Konstruktion war hier möglich, weil wir auch einmal mit ein wenig verflüssigtem Phosphoroxyd also mit

einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure trocknen wollten. Diese Masse wurde, durch die Luft, in die Gefäße *A* und *H* gebracht, welches natürlich einen Teil des ursprünglichen Apparates (Fig. 3) überflüssig machte.

Es sei nun die Untersuchungsmethode beschrieben an der Hand der Fig. 4, wobei man sich vorstellen muss, dass die Kapillare *L* abgeschmolzen ist. Wie gesagt, ist *F* ein sehr fein geschliffenes elektromagnetisches Glasventil, das sehr gut abschliesst d.h. bei einem gut gelungenen Ventil nahm eine ursprüngliche Druckdifferenz von 3 bis 4 c.m. in 25 Minuten nur 0.1 bis 0.2 m.m. ab. Der Versuch wurde nun auf folgender Weise ausgeführt.

Indem das Ventil mittels eines Elektromagneten hochgehoben war, wurde *A* in einem Bad von schmelzendem Eis gestellt, um alle Flüssigkeit in *A* zu kondensieren. Auf bekannte Weise wird, durch Einstellung von dem Nadelpunkte des Glasfederindikators in den Nullstand, der Dampfdruck der Flüssigkeit in *A* bei 0° bestimmt.

Darauf wurde *H* in einem Eisbad und *A* in einem Bad von 40° hinein getaucht, wobei ein Teil der Flüssigkeit von *A* nach *H* destillierte. Wenn nun z.B. die Hälfte abdestilliert war, wurde das Ventil gesenkt und auch *A* in das Eisbad gestellt. Darauf wurde sofort mit der Dampfdruckmessung nach verschiedenen Zeitintervallen angefangen, um den Verlauf mit der Zeit kennen zu lernen.

So wurde also der *Rest* nach einer partiellen Abdestillation untersucht.

Um auch das Destillat zu untersuchen, musste der Versuch in der Weise wiederholt werden, dass all Flüssigkeit mit offenem Ventil erst nach *H* destilliert wurde. Nach Messung des Dampfdruckes der Flüssigkeit bei 0° wurde dann ein Teil nach *A* destilliert, indem *A* in ein Eisbad und *H* in ein Bad von 40° hineingetaucht wurde. Dann wurde das Ventil gesenkt, und indem auch *H* in ein Eisbad gestellt wurde, bestimmte man den Dampfdruckverlauf des Destillats in *A* bei 0°.

Als diese Versuche sofort nach der Füllung gemacht wurden, hat sich als Resultat ergeben dass sowohl der Dampfdruck des Restes als des Destillates innerhalb Minuten vollkommen mit dem gemessenen Dampfdruck vor der Destillation übereinstimmte, welches bewies, dass die Flüssigkeit tatsächlich vollkommen rein und gasfrei war und dass der Stoff sich vollkommen unär verhielt.

Wir bekamen dieses Resultat bei Benzen, Hexan und Brom und nach elf Monaten intensiver Trocknung hat sich dieses Resultat noch nicht geändert. Es ist aber möglich dass dieses Resultat sich „nach längerer intensiver Trocknung ändert“ und darum können wir bis jetzt nur sagen, dass nachdem eine neue Untersuchungsmethode angewandt wurde und die Flüssigkeiten in der Tat gasfrei gemacht worden sind, die untersuchten Flüssigkeiten sich nach 11 Monaten intensiver Trocknung bei den Destillationsversuchen noch vollkommen unär verhielten.

### 3. Betrachtungen bezüglich der Komplexität der sogenannten einfachen Stoffen.

An die komplexe Natur der Stoffe, welche wir untersuchen, kann kaum gezweifelt werden und wenn also nach fortgesetzter intensiver Trocknung das Resultat negativ bleibt, so würde man daraus schliessen müssen, dass die intensive Trocknung hier entweder die inneren Umsetzungen nicht verzögert, oder dass die Differenzen zwischen den Dampfdrücken der von den verschiedenen Molekülararten gebildeten Pseudokomponenten bei der angewandten Versuchsmethode unmessbar klein sind. Das Letzte ist aber nicht sehr wahrscheinlich, sodass es am meisten auf der Hand liegt zu schliessen, dass intensive Trocknung entweder überhaupt keine Verzögerung der inneren Umsetzung bewirkt, oder dass der mittels  $P_2O_5$  erhaltene Trocknungsgrad noch nicht gross genug war, um eine Verzögerung der inneren Umsetzungen zu erreichen.

Eine Entscheidung ist hier noch nicht möglich. Besonders das was in diesem Laboratorium bei den *Selbsttrocknern* gefunden ist, mahnt zu grosser Vorsicht.

Selbsttrockner sind stark hygroscopische Stoffe, welche die geringsten Flüssigkeitsspuren so fest binden, dass bei einer vorsichtigen Destillation im Hochvakuum ein Destillat von hohem Trocknungsgrad erhalten wird, weil alle Feuchtigkeit in dem Rest zurückbleibt.

Das Studium der Selbsttrockner  $SO_3$  <sup>1)</sup> und  $P_2O_5$  <sup>2)</sup> hat nun ergeben, dass die inneren Umsetzungen bei diesen Stoffen langsam stattfinden, sodass ihre Komplexität deutlich zu Tage tritt, und bei  $SO_3$  wurde das noch deutlicher durch Trocknung mittelst  $P_2O_5$ . Suchend nach Stoffen, welche nach demselben Prinzip als *Selbsttrockner* betrachtet werden können, wurde von SMITS entschlossen die Salze  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  und  $FeCl_3$  zur Hand zu nehmen und in der Tat konnten SMITS und MEYERING schon bei  $AlCl_3$  konstatieren, dass das sehr trockne Sublimat bei Destillationsversuchen sich wie eine Mischkristallphase verhält <sup>3)</sup>. Es ist also wohl sehr merkwürdig, dass schon bei drei *Selbsttrocknern* die Komplexität so deutlich gezeigt werden konnte. Nun ist hier zu bemerken, dass es schon bei dem Studium des  $SO_3$  aufgefallen ist, dass die Komplexität in der festen Phase viel stärker zu Tage tritt, als in der flüssigen Phase und es ist also recht gut möglich, dass es im allgemeinen viel schwieriger ist die Komplexität der flüssigen Phase als die der festen Phase eines sogenannten einfachen Stoffes durch Destillations- und Dampfdruckversuche zu beweisen.

Jedenfalls bekommt man den Eindruck, dass, wenn es gelingen würde andere Stoffe mittelst  $P_2O_5$  in einen Zustand von derselben Trocknungsgrad, als  $P_2O_5$  selbst überzuführen, viele dieser Stoffe sich wenigstens in dem festen Zustande deutlich komplex verhalten würden.

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. 1924, 2554; 1926, 1108; 1926, 1608. — Z. f. phys. Chem. A 152, 432 (1931).

<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. A. 149, 337 (1930).

<sup>3)</sup> Die Veröffentlichung der Resultate wird nächstens stattfinden.

Manchmal wird aber die Einstellung des inneren Gleichgewichts bei relativ niedrigen Temperaturen ohne chemische Trocknung schon langsam genug sein, um die Komplexität zu zeigen. Das ist selbst bei dem einfachsten Stoff, den wir kennen, bei dem Wasserstoff gelungen. Bei von gewöhnlicher Temperatur bis zu  $-190^{\circ}$  abgekühltem Wasserstoff wurde von EUCKEN und HILLER <sup>1)</sup> durch Messung der spezifischen Wärme als Funktion der Zeit gefunden, dass der Zustand des Wasserstoffs sich mit der Zeit änderte, was auf eine innere Umsetzung in der Richtung eines inneren Gleichgewichts hinwies. Dank sei es der Arbeit von HEISENBERG <sup>2)</sup>, HUND <sup>3)</sup> und DENNISON <sup>4)</sup> kennen wir sogar den Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Molekülarten des Wasserstoffs und wir wissen, dass wir hier von einer sehr feinen Isomerie sprechen können. SMITS betrachtete das System Wasserstoff im Lichte der Theorie der Allotropie <sup>5)</sup>.

Ohne Zweifel ist die Bestimmung der spezifischen Wärme eine sehr empfindliche Methode, um eine innere Umsetzung in einer Phase, welche noch nicht in innerem Gleichgewicht ist, festzustellen. Es leuchtet jedoch ein, dass jedes Studium einer physikalischen Eigenschaft, welche stark genug von der inneren Zusammensetzung abhängig ist hier gute Dienste leisten kann.

Aber auch in dem Fall wo der sogenannte einfache Stoff sich bis zu den tiefsten Temperaturen so rasch in innerem Gleichgewicht setzt, dass sich nur innere Gleichgewichtszustände studieren lassen, gibt es glücklicherweise Methoden um etwas über die Komplexität zu erfahren. Das Studium der Feinstruktur der Rotationsbänder kann zu dieser Kenntnis führen, wie das tatsächlich bei *Wasserstoff* <sup>6)</sup>, *Stickstoff* <sup>7)</sup>, *Jod* <sup>8)</sup>, und *Acetylen* <sup>9)</sup> schon geschehen ist.

Dann hat man in dem Studium des *Ramaneffekts* eine einfachere Methode für denselben Zweck und so hat man dann auch schon auf diese Weise bei  $\text{NH}_3$  <sup>10)</sup>,  $\text{SO}_3$  <sup>11)</sup> die Komplexität feststellen können.

Schliesslich besitzt man in der genauen Bestimmung der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen ein schönes Mittel, um etwas über die inneren Umsetzungen kennen zu lernen. So zeigte SIMON <sup>12)</sup> dass

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. B **4**, 142 (1929).

<sup>2)</sup> Z. f. Phys. **41**, 239 (1927).

<sup>3)</sup> Z. f. Phys. **42**, 93 (1927).

<sup>4)</sup> Proc. Royal Soc. A **115**, 483 (1927).

<sup>5)</sup> Phys. Zeitschr. **30**, 1, (1929); **31**, 172 (1930); **31**, 178 (1930).

<sup>6)</sup> T. HORI. Z. f. Phys. **44**, 834 (1927).

I. H. MAC LANNAN und J. H. MAC LEOD. Nature **123**, 160 (1929).

<sup>7)</sup> R. S. MULLIKEN. Phys. Rev. **29**, 637 (1927).

F. RASSETTI. Nature **124**, 792 (1929).

<sup>8)</sup> R. W. WOOD u. F. W. LOOMIS, Nature **121**, 283 (1928).

<sup>9)</sup> K. HEDFELD u. R. MECKE, Z. f. Phys. **64**, 151 (1930).

W. H. CHILDS u. R. MECKE, Z. f. Phys. **64**, 162 (1930).

R. MECKE, Zf. Phys. **64**, 173 (1930).

<sup>10)</sup> P. DAURE, Trans. Faraday Soc. **25**, 825 (1929).

<sup>11)</sup> S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Phys. **5**, 49 (1930).

<sup>12)</sup> Berl. Ber. (1926), 477.



die Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei einer Reihe ein-atomigen regulär kristallisierenden Substanzen bei niedrigen Temperaturen auf die Existenz von zwei energetisch wenig verschiedenen Atomzuständen, also Atomarten in verschiedenen Quantenzuständen hinweist, und es stellte sich heraus, dass bei diesen Körpern der Übergang der Atome von dem einen in den andern Quantenzustand ohne Einfluss auf die umliegenden Atome blieb.

Später wurde von SIMON <sup>1)</sup> und SIMON, SIMSON und RUHEMANN <sup>2)</sup> eine zweite Art Anomalie der spezifischen Wärme bei den Ammoniumhaloiden gefunden, welche sich unter der Annahme deuten liess, dass die Grösse der Energiedifferenz zwischen den Quantenzuständen der zwei Molekülarten eine Funktion der Konzentration der schon in höheren Quantenzustand befindlicher Molekülart ist, und zwar in dem Sinne, dass ein im höherem Quantenzustand befindliches Molekül den Nachbarmolekülen den Übergang ihrerseits erleichtert, d.h. dass eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülarten bestehen muss.

Die genaue Bestimmung der spezifischen Wärme, welche bei den Ammoniumsalzen solche interessante Resultate lieferte, hat wie bekannt auch in anderen Fällen ähnliche Ergebnisse geliefert.

So fanden EUCKEN und KARWAT <sup>3)</sup> und später GIAUQUE und WIEBE <sup>4)</sup> bei *HBr* und *HJ* einen sehr ähnlichen Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

GIAUQUE und WIEBE sagen in Zusammenhang mit diesen Resultaten Folgendes: „The results suggest the following possibility: the transition starts as a changing thermal equilibrium between energy states of the hydrogen iodide molecules, both in the same crystal lattice, but when a sufficient concentration of the higher energy states has been reached, the system becomes unstable and changes to a new crystalline form.“ Später erhielt CLUSIUS <sup>5)</sup> bei Methan Resultate, welche sich den hier besprochenen Fällen vollkommen anschliessen.

Interessant sind auch die Betrachtungen welche anlässlich des anomalen Verlaufs der spezifischen Wärme mit der Temperatur von PAULING <sup>6)</sup> angestellt worden sind. Er fasst sie zusammen mit den folgenden Worten: „Gradual transitions covering a range of temperatures and often unaccompanied by a change in crystal structure, reported for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ , the ammoniumhalides, and other substances are interpreted as changes from the state in which most of the molecules are oscillating to that in which most of them are rotating.“

Nach PAULING kann die hierbesprochene Anomalie kontinuierlich ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **68**, 241 (1922); Sitz. Ber. d. Preussischen Akad. d. Wiss. **33**, 477 (1926).

<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. **129**, 339 (1927).

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. **112**, 467 (1924).

<sup>4)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2193, (1928); **51**, 1441 (1929).

<sup>5)</sup> Z. f. phys. Chem. B **3**, 41 (1929).

<sup>6)</sup> Phys. Rev. **36**, 430 (1930).

laufen, aber sie kann auch ein Umwandlungspunkt einschliessen. SIMON denkt dass bei den Ammoniumhaloiden von einem Umwandlungspunkt keine Rede ist, aber nach der Meinung von SMITS <sup>1)</sup> ist dieses noch nicht genügend experimentell geprüft. Dass hier keine Kristallstrukturänderung gefunden worden ist, schliesst die Existenz eines Umwandlungspunktes sicherlich nicht aus. Dieses ist aber für die wichtige Erscheinung der Komplexität von sehr untergeordneter Bedeutung.

In Zusammenhang mit den oben zitierten Ausführungen wollen wir hier darauf hinweisen, dass die Komplexität eines sogenannten einfachen Stoffes nach der Theorie der Allotropie darin besteht, dass in jeder Phase dieses Stoffes verschiedene Molekülarten vorkommen, welche die Pseudokomponenten dieses Stoffes bilden. Nur wenn das innere Gleichgewicht (das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten desselben Stoffes) bei den Experimenten immer eingestellt ist verhält sich der Stoff unär.

Was die Unterschiede zwischen den verschiedenen Molekülarten anbelangt, sei daran erinnert, dass die Theorie alle mögliche Unterschiede von den gröberen, wie bei den Polymeren, bis zu den feinsten d.h. bis zu den feinsten Isomerieverschiedenheiten umfasst <sup>2)</sup>. Das schönste Beispiel einer Komplexität, verursacht durch Molekülarten feinsten Unterschiede wurde bei dem Wasserstoff gefunden.

Um Missverständnissen vorzubeugen sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass also im Sinne obengenannter Theorie die Molekülarten, welche die verschiedenen Pseudokomponenten bilden, die Molekülarten sind welche *Konfigurationsverschiedenheiten* und vielleicht oft sehr feine aufweisen, sodass sie unabhängig von den verschiedenen Bewegungsenergien einen Unterschied zeigen.

Ein Unterschied wie von PAULING angenommen, ist also im Sinne obengenannter Theorie als eine Komplexität aufzufassen, wenn die Verschiedenheit in dem Bewegungszustande mit einem Konfigurationswechsel verbunden ist <sup>3)</sup>.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde eine sichere Methode zum gasfreimachen von Flüssigkeiten beschrieben. Danach wurde die Methode angegeben, mit welcher in dem letzten Jahr von den Verfassern der Einfluss der intensiven Trocknung auf die innere Umsetzung in Flüssigkeiten durch Dampfdruckmessungen nach partieller Destillation studiert worden ist. Nach 11 Monate intensiver

<sup>1)</sup> Phys. Z. **31**, 376 (1930).

<sup>2)</sup> Siehe: Die Theorie der Allotropie, Seite 2.

Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **32**, 349 (1923).

Phys. Z. **30**, 1, (1929); **31**, 172 (1930); **31**, 178, (1930).

<sup>3)</sup> So eben erschien eine kurze Mitteilung von F. C. KRACEK u. E. POSNJAK (J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1183 (1931)) über einer graduelle Transformation in kristallisiertem Natriumnitrat.

Trocknung verhalten die Flüssigkeiten sich aber noch vollkommen unär. Schliesslich werden einige allgemeine Betrachtungen bezüglich der Komplexität der sogenannten einfachen Stoffe gegeben. Es wurde die Aufmerksamkeit gerichtet auf die Resultate mit den Selbsttrocknern erhalten, welche zeigen, dass diese Stoffe sich deutlich komplex verhalten, insbesondere die festen Phasen dieser Stoffe und es scheint daher nicht unwahrscheinlich, dass es im Allgemeinen viel leichter ist die Komplexität der festen Phase als die der flüssigen Phase durch Destillations- und Dampfdruckversuche zu beweisen.

Manchmal wird die Einstellung des inneren Gleichgewichts bei relativ niedriger Temperatur ohne chemische Trocknung schon langsam genug sein um die Komplexität zu zeigen und das Studium der spezifischen Wärme wird dann gute Dienste leisten können (Wasserstoff). Aber auch für den Fall, dass der sogenannte einfache Stoff sich bis zu den tiefsten Temperaturen so rasch in innerem Gleichgewicht setzt dass sich nur innere Gleichgewichtszustände studieren lassen, gibt es Methoden um etwas über die Komplexität zu erfahren. Es sind die Studien der Feinstruktur der Rotationsbänder und des Raman-effektes welche zu dieser Kenntnis führen können.

SIMON und seine Mitarbeiter zeigten zuerst, dass die Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme verschiedener festen Stoffe auf die Existenz verschiedener Molekülarten hinweisen und GIAUQUE und WIEBE kamen zu demselben Schluss.

Schliesslich wurde gezeigt, dass ein Unterschied, wie von PAULING angenommen, im Sinne der Theorie der Allotropie als eine Komplexität aufzufassen ist, wenn die Verschiedenheit in dem Bewegungszustande mit einem Konfigurationswechsel verbunden ist.

*Laboratorium für allgemeine und  
anorganische Chemie der Universität.*

*Amsterdam, März 1931.*

**Chemistry.** — *Note on Atmospheric Cracks in Elongated Rubber.* By  
A. VAN ROSSEM and H. W. TALEN. (Communicated by Prof. G.  
VAN ITERSSEN JR.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

*Introductory.*

It is well known, that rubber articles, which are in use in outdoors conditions such as automobile tyres, bicycle tyres, air pressure hose, often in a relative short time, show severe cracks, which cause an unduly end to the life of these articles. This phenomenon was generally ascribed to the influence of sunrays and for that reason was in literature known as "sun cracking" of rubber. C. O. WEBER<sup>1)</sup> stated that the cracks were caused by oxidation which was accelerated by the direct sunlight.

In recent rubber literature there is a considerable controversy in respect to the causes of this phenomenon. I. WILLIAMS<sup>2)</sup> in an interesting article, clearly discriminated between three kinds of oxidation, i.e.

1. Oxidation through the whole mass of the rubber.
2. Surface oxidation.
3. "Sun cracking".

WILLIAMS was of opinion that the cracks in vulcanised rubber are caused by minute traces of ozone, and that sunlight does not play a rôle in this phenomenon. For the formation of cracks the rubber must be under elongation; non elongated rubber does not show any cracks. He investigated the influence of elongation on the cracks and stated that these cracks were largest at about 10 % elongation, at higher elongations the cracks diminishing in size, but increasing in number.

N. A. SHEPARD, ST. KRALL and H. L. MORRIS<sup>3)</sup> were of opinion "that sun cracking is an oxidation process aided by both light and heat".

M. KRAHL<sup>4)</sup> in experiments with ozonised air of a mercury lamp stated that the ultraviolet rays were responsible for the cracking and that the ozone had little influence.

Recently B. B. EVANS<sup>5)</sup> compared outdoors and indoors exposure of a number of vulcanised mixes and stated "that the more severe attack by outdoors exposure is probably due to a number of factors, among which are the non removal of the active short waves of light; the free circulation of air with constant renewal of oxygen at the surface of the samples." Also

<sup>1)</sup> C. O. WEBER. *The Chemistry of India Rubber*, 3rd impression, London 1909, p. 229.

<sup>2)</sup> *Ind. Eng. Chem.* **18**, 367 (1926).

<sup>3)</sup> *Ind. Eng. Chem.* **18**, 615 (1926).

<sup>4)</sup> *Kautschuk* **3**, 159 (1927).

<sup>5)</sup> *Trans. Inst. Rubber Industry* **5**, 442 (1930).





A. VAN ROSSEM AND H. W. TALEN: NOTE ON ATMOSPHERIC  
CRACKS IN ELONGATED RUBBER.



—→ Direction of elongation.

Fig. 1.

Cracks appearing in a strip of vulcanised rubber, elongation 13 to 14%,  
when exposed during 9 nights to the atmosphere.  $6,2 \times$ .

T. L. GARNER<sup>1)</sup> stated that sun cracking is caused by ultraviolet rays.

In the course of an investigation on the cracking phenomena of vulcanised rubber mixes under elongation, the results of which will be published in extenso elsewhere, we were able to carry out a few experiments, which throw considerable light on the question whether light is playing a role in the cracking phenomenon.

### *Experimental Results.*

The influence of the elongation was first studied with strips of vulcanised rubber, which were fixed in clamps at increasing elongations. However it was soon found advantageously to follow a somewhat different technique. From the mixes under investigation, strips were vulcanised which had a wedge shape the thickness differing from 1 to 8 mm. When these strips are fixed under tension the elongation increases with decreasing thickness. In this way it is possible to study the influence of increasing elongation with only one strip, which may be said to be a considerable advantage, when the influence of various factors, such as degree of vulcanisation, composition of the mixings etc. is studied.

These wedge-like strips were put under elongation on the roof facing the South and generally after a few days cracks appeared. Results of former investigators in respect to the influence of elongation could be confirmed: the largest cracks appeared at elongations of 10 to 20 %, with greater elongations the cracks became smaller but their number increased considerably.

As the shaded side of the vulcanised rubber strips were also cracked, this proved that direct sunlight was not imperative, but it might will be that reflected light played an important role.

To solve the question whether light plays a role we carried out the following experiment.

The elongated rubber strips were for some time only exposed on the roof during the night. During the month of December 1929 these experiments were carried out; the strips were put on the roof at 5 p.m. and taken indoors at 7 a.m., in this way only exposing them in the dark. In the course of nine nights cracks appeared with the same appearance as in daylight experiments as is obvious from Fig. 1.

This simple experiment proves conclusively, that no ultraviolet light of visible wave length is directly causing the cracking or plays a positive role in cracking phenomena.

In this respect we propose to change the term "sun cracking" for "atmospheric cracking", as being more appropriate.

Various investigators<sup>2)</sup> have pointed out that sun cracking had a close

<sup>1)</sup> Annual Reports on the Progress of Applied Science Vol. 15 (1930) p. 414.

<sup>2)</sup> I. WILLIAMS l.c., F. H. HAUSHALTER, W. N. JONES and J. W. SCHADE, Ind. Eng. Chem. 20, 300 (1928).

resemblance to the cracking of rubber under the influence of ozone, and considering the result of our experiment it is now very likely that minute traces of ozone have to be considered as the causes of the cracking.

The question arises, why ozone causes these typical cracks. In a recent study of the cracking of vulcanised rubber with ozone, E. P. W. KEARSLEY<sup>1)</sup> gave as his opinion that the ozone attacks the surface layer of the rubber, that the oxidation film cannot stand the elongation and for that reason gives rise to cracks.

We were however able to prove that this could not be the proper explanation. In a few experiments rubber was exposed under no elongation to the influence of ozone, also to atmospheric conditions and *subsequently* elongated. If an oxidation film was the cause of the cracks, these could be expected to appear certainly in this experiment. However no cracks were detected under these conditions and in consequence the oxidation film hypothesis has to be abandoned.

Unfortunately we are not able to give the proper explanation of this phenomenon. It is tempting to bring the cracking phenomenon in relation to the crystallisation of rubber, but this is difficult to combine with the results of Röntgen spectrographic research, which showed that the orientation is only conceivable at an elongation of about 70 %<sup>2)</sup>.

The formation of cracks in elongated rubber by ozone bears a great similarity to the cracking of alloys under tension when attacked chemically. E.g. when a piece of brass under tension, as a result of cold work, is put in mercury or a solution of mercury chloride, the brass cracks<sup>3)</sup>. This phenomenon is even applied to detect an undesirable tension in cold worked brass.

In respect to the cracking of rubber we can only say that a small tension brings the rubber in a special, more reactive state so that the ozone is able to attack the rubber. It should be pointed out, that the cracking is shown both by vulcanised and raw rubber under tension. KEARSLEY stated, that rubber under tension and subsequently frozen, does not show the phenomenon. We found that a calandered sheet with callender effect neither showed any sign of cracks.

In relation to the fact that there is a great probability that cracking of rubber under tension in the atmosphere is caused by minute traces of ozone it is not without interest to point out that there is considerable controversy in respect to the question whether ozone is present in the atmosphere at ordinary height.

G. M. B. DOBSON<sup>4)</sup> and his collaborators have determined the ozone content of the upper atmosphere with spectrographic methods and found that

<sup>1)</sup> Rubber Age (N.Y.), **27**, 649 (1930), Kautschuk **6**, 244 (1930).

<sup>2)</sup> J. R. KATZ, Die Naturwissenschaften **13**, 410 (1925).

<sup>3)</sup> Compare e.g. G. SACHS, Zeitschrift Verein Deutscher Ingenieure **71**, 1511 (1927).

<sup>4)</sup> Proc. Royal Soc. (London) **110**, 660 (1926), **114** 521 (1927), **122**, 456 (1929) also D. N. HARRISON, Nature **124**, 58 (1929).

the amount of ozone is rather variable and shows a very high negative correlation to the atmospheric pressure. In this respect it may be mentioned that in our experiments the speed with which the cracks in the rubber appeared, was also variable; under stormy weather conditions the cracks appearing quickest. It seems not unacceptable that the ozone of the upper atmosphere in minute traces reaches the earth surface and causes the cracking. We believe that the cracking of rubber is an exceedingly sensitive reaction to the presence of ozone, as was recently also stated by W. C. REYNOLDS <sup>1)</sup>. This investigator even went so far as to state that he was able to determine chemically the amount of ozone in the air near London, which amounted to 12 in 1000.000.000.

On the other hand as a result of the International Ozone Conference at Paris, R. LADENBURG <sup>2)</sup> stated, that the presence of ozone at the earth surface was an open question. We are of opinion that the cracking of rubber under the influence of ozone is a phenomenon, which is worth a carefull study by physicists.

The experiments described in this paper are a part of an investigation on the cracking phenomenon from an industrial standpoint, carried out for the research co-operation of rubber manufacturers in Holland. We feel much obliged for their permission to publish these results and also wish to thank Ir. T. Y. KINGMA BOLTJES, assistant of the Microbiological Laboratory of the Technical University, for his assistance in making the photo.

*Delft, March 1931.*

---

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 168 T (1930).

<sup>2)</sup> Die Naturwissenschaften **17**, 533 (1929).

**Mechanics.** — *Wiskundige analyse der bewegingen van een schip op de zeegolven.* Door F. H. QUIX en L. U. H. C. WERNDLY. (Communicated by Prof. A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Een schip, dat op zee stil ligt of een eenparige rechte lijnige vaar-snelheid heeft, kan van de golfbeweging periodieke versnellingen ontvangen, die bekend zijn als: „het deinen, het slingeren en het stampen”.

De beide laatste vooral zijn voldoende vaak waargenomen, om aan een wiskundige analyse getoetst te kunnen worden en het zijn de versnellingen met verticale componenten, die ons in verband met de zeeziekte het meest interesseeren.

Slingeren en stampen zijn wiskundig hetzelfde: het zijn beide schommelingen om een horizontale as, gelegen verticaal boven het zwaartepunt en het eenigste verschil is, dat deze draai-as bij het slingeren overlangs en bij het stampen overdwars ligt, hetgeen in verband met den vorm van het schip tengevolge heeft, dat de uitslagen bij het slingeren gewoonlijk grooter zijn, dan bij het stampen: althans in graden uitgedrukt.

Wij hebben hier blijkbaar met de theorie van den samengestelden slinger te doen en wij zullen daaruit de bekende formule  $\alpha = f(t)$  afleiden, waaruit  $\alpha$ , de uitslag, als functie van  $t$ , den tijd, volgt. Voor den samengestelden slinger geldt:

$$-\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{M \cdot r \cdot g \cdot \sin \alpha}{D} \quad \text{en} \quad T = \pi \sqrt{\left(\frac{D}{M \cdot r \cdot g}\right)}.$$

$\frac{d^2\alpha}{dt^2}$  is de hoekversnelling en deze wordt negatief gerekend ten opzichte van  $\alpha$ , daar zij naar links gericht is, als de uitslag naar rechts plaats heeft en omgekeerd;  $\alpha$  zelf is van het midden uit naar rechts positief en naar links negatief en wordt geteld van 0 tot  $A$ , zoodat  $2A$  de totale booglengte of slingeramplitudo is. In den middelsten stand begint ook de telling van  $t$ , van 0 tot  $\frac{T}{2}$ , zoodat  $T$  den slingertijd voorstelt. Verder is  $M$  de massa,  $D$  het traagheidsmoment ten opzichte van de draai-as,  $r$  de loodlijn uit het zwaartepunt op die as neergelaten en tenslotte  $g$  de versnelling der zwaartekracht. Men kan beide vergelijkingen op elkaar deelen, zoodat  $D \cdot M \cdot r$  en  $g$  er uitvallen en men als slingervergelijking terstond vindt:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\left(\frac{\pi}{T}\right)^2 \sin \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Wij zien hieruit, dat de versnelling langs de raaklijn evenredig is aan



$\sin \alpha$  en omgekeerd evenredig aan  $T^2$  (vooral dit laatste speelt een rol bij het stampen). Met behulp van deze vergelijking laat zich bij gegeven slingertijd voor elke  $\alpha$  de bijbehorende versnelling berekenen. Na vermenigvuldiging met  $2 \frac{da}{dt}$  kan men éénmaal integreren en vindt dan :

$$\left(\frac{da}{dt}\right)^2 = 2 \frac{\pi^2}{T^2} \cos \alpha + C$$

en deze willekeurige constante kiezen wij zoo, dat  $\frac{da}{dt}$ , de hoeksnelheid, nul wordt voor  $\pm \alpha = A$ . Zoo ontstaat

$$\frac{da}{dt} = \frac{\pi}{T} \sqrt{2 \cos \alpha - 2 \cos A} \quad \dots \quad (II)$$

een vergelijking, om bij gegeven slingertijd en amplitude, de hoeksnelheid voor elken uitslag  $\alpha$  te bepalen, of anders geschreven

$$\frac{da}{\sqrt{2 \cos \alpha - 2 \cos A}} = \frac{\pi}{T} dt$$

of nogmaals geïntegreerd :

$$\int \frac{da}{\sqrt{2 \cos \alpha - 2 \cos A}} = \pi \frac{t}{T} + C_2.$$

Deze willekeurige constante  $C_2$  is nul, omdat  $\alpha = 0$  tengevolge moet hebben  $A = 0$ . Doch deze laatste integraal is alleen te evalueeren in een reeks (met behulp van elliptische functies), tenzij men de uitslagen zoo klein veronderstelt, dat men  $\cos \alpha$  door  $1 - \frac{1}{2} \alpha^2$  en  $\cos A = 1 - \frac{1}{2} A^2$  mag vervangen, hetgeen neerkomt op het aannemen van het „slingerisochronisme”, terwijl in onze integraal dan nog slechts het verschil van twee zelfde-soort-fouten voor den dag komt. Bij uitslagen van hoogstens  $15^\circ$  kunnen wij in ons geval veilig aannemen :

$$\int \frac{da}{\sqrt{A^2 - a^2}} = \pi \frac{t}{T},$$

waarin de zooeven bedoelde substituties zijn aangebracht, met het gevolg, dat het integreren nu direct mogelijk is en leidt tot :

$$bg \sin \frac{a}{A} = \pi \frac{t}{T}.$$

of

$$a = A \sin \pi \frac{t}{T} \quad \dots \quad (III)$$

Deze vergelijking stelt ons in staat, om, als  $T$  en  $A$  gegeven zijn, de waarde van  $a$  voor elke  $t$  te berekenen. Dit is dus de bedoelde vergelijking  $a = f(t)$  en wij gaan tot de toepassing dezer formule over.

Gewoonlijk is in een bepaald geval van „slingeren” of „stampen” gemeten, en dus bekend, de waarde van  $T$  den slingertijd en  $2A$  de slingeramplitudo, terwijl bovendien gegeven moet zijn de plaats van den waarnemer ten opzichte van de slinger-as, d.w.z. zijn afstand tot de slinger-as, dien wij  $R$  noemen en daarbij de hoek  $H$ , dien  $R$  maakt met de verticaal en die niet anders dan scherp en naar rechts-boven open verondersteld wordt.

Men wensch nu gedurende een heelen of halven slingertijd op bepaalde oogenblikken, b.v. om de 0.8 seconden, te weten :

10. de waarde van  $a$  in radialen uit vergelijking III, omgezet in graden ;
  20. de hoeksnelheid  $\frac{da}{dt}$  in radialen uit vergelijking II, omgezet in graden en met behulp van den afstand  $R$  tot lineaire snelheid gemaakt, langs de raaklijn ;
  30. de hoekversnelling  $\frac{d^2a}{dt^2}$  in radialen uit vergelijking I, omgezet in graden en met behulp van den afstand  $R$  tot lineaire versnelling gemaakt, langs de raaklijn ;
  40. de middelpuntvliedende versnelling, die men vindt door het quadraat der lineaire snelheid te deelen door  $R$  ;
  50. de grootte van de resultante van de lineaire raaklijnversnelling en de middelpuntvliedende versnelling, dus de hypotenusa van den rechthoekigen driehoek, welke die twee versnellingen tot rechthoekszijden heeft ;
  60. de richting dezer resultante aan te geven door het aantal graden van den naar boven open scherp hoek, gevormd door de resultante en de verticaal ; deze hoek is positief of negatief, al naardat hij rechts of links van de verticaal ligt en is, zooals uit een eenvoudige figuur gemakkelijk blijkt, te bepalen uit  $H + a + hk \cdot tg \frac{\text{lineaire raaklijnversnelling}}{\text{middelp. vliedende versn.}}$  of eventueel het supplement daarvan.
- (Men moet bij deze berekening goed letten op het teeken van  $a$  en het daaraan tegengestelde teeken van  $\frac{d^2a}{dt^2}$ ), en
70. de grootte en het teeken van de verticale en van de horizontale componenten der resultante ; hierbij wordt de richting naar rechts of naar boven als positief, naar links of naar beneden als negatief aangeduid.

---

Voordat wij nu een paar voorbeelden praktisch gaan uitwerken, mogen hier nog eerst eenige verschilpunten tusschen „stampen” en „slingeren” volgen. Van beide kan men zeggen, dat de versnellingen in lineaire grootte rechtstreeks van  $R$  en  $A$ , omgekeerd van  $T^2$  afhangen, terwijl toeneming van  $H$  hun verticale componenten vergroot. Bij het „stampen” is gewoonlijk de hoek van den uitslag klein, maar daar zoowel  $R$  als ook  $H$  groot kunnen zijn, is er veel kans op aanzienlijke verticale versnellingscomponenten, vooral dus voor een waarnemer aan voor- of achtersteven, terwijl boven de draai-

as de uitwerking minimum is. Voor het „slingeren” geldt dit laatste evenzeer, maar  $R$  en  $H$  kunnen hier nooit zulke groote waarden krijgen: het maximum wordt reeds voor een waarnemer bij de verschansing bereikt. Er staat echter tegenover, dat de hoek van den uitslag hier wel vrij groot kan zijn. Gewoonlijk zijn de lineaire versnellingen bij het „stampen” grooter dan bij het „slingeren”, vooral als er tegenwind is, waardoor als het ware  $T$  verkleind wordt bij het „stampen” omdat het schip dan de golven tegemoet loopt.

Wij gaan nu over tot de practische toepassing der formules met behulp van een vijftal voorbeelden, waarvan er twee bij het „slingeren” en drie bij het „stampen” thuis hooren.

In de einduitkomsten zijn de hoeken tot in graden, de lengtematen tot in centimeters nauwkeurig afgerond.

*Bepaling van maxima in een drietal voorbeelden, weinig verschillende van de gegevens der berekende tabellen, te weten:*

- 1°. Slingeren,  $T = 6.5$  sec.,  $A = 12.5^\circ$ ,  $R = 7$  m.,  $H = 0^\circ$
- 2°. „ „ „ „ „  $= 6.5$  „ „  $= 12.5^\circ$ , „  $= 10.63$  m., „  $= 49^\circ$
- 3°. Stampen, „  $= 3.8$  „ „  $= 4^\circ$ , „  $= 60$  m., „  $= 83.5^\circ$

*Het maximum der hoekversnelling:*

- 1°. de hoekversnelling is in 't algemeen  $\mp \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha$

$$\text{maximum} \mp \frac{\pi^2}{T^2} \sin A = 0.0506 = 2^\circ 54' \text{ voor } \alpha = 12.5^\circ$$

- 2°. „ „ „ „ „  $= 0.0506 = 2^\circ 54'$  „ „  $\alpha = 12.5^\circ$

- 3°. „ „ „ „ „  $= 0.0477 = 2^\circ 44'$  „ „  $\alpha = 4^\circ$

*Het maximum van de verticaalcomponente der raaklijnversnelling:*

- 1°. de raaklijnversnelling is in 't algemeen  $\mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha$ ,

$$\text{de verticale componente} \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin^2 \alpha,$$

$$\text{maximum} = \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin^2 A = 0.08 \text{ m. voor } \alpha = \pm 12.5^\circ$$

- 2°. raaklijnversnelling  $\mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha$ ,

$$\text{de verticale componente} \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha \cdot \cos (90^\circ - 49^\circ \pm \alpha)$$

$$\text{maximum} \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin A \cos (90^\circ - 49^\circ - A) =$$

$$= \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin 12.5^\circ \cdot \cos 28.5^\circ =$$

$$= 0.47 \text{ m. voor } \alpha = \pm 12.5^\circ.$$

Daar  $H$  van 0 afwijkt, ontstaat er verschil tusschen  $+\alpha$  en  $-\alpha$ .

TABEL 1.  
 $T = 6.4 \text{ sec.}$   $A = 12^\circ$   $R = 7 \text{ Meter}$   $H = 0^\circ$   
*Slingeren* *Resultante*

$t + T/2$	$\alpha$	Snelheid			Versnelling			Midd. vl. kr. meter	Grootte meter	Richting graden	Componenten	
		radialen	graden	meter	radialen	graden	meter				vertic.	horizont.
0 sec.	$-12^\circ 0'$	0	0	0	$+0.0501$	$+2^\circ 52'$	$+0.35$	0	0.3507	$+78^\circ 0'$	$+0.07$	$+0.34$
0.8"	$-11^\circ 5'$	0.0393	$2^\circ 15'$	0.28	$+0.0463$	$+2^\circ 39'$	$+0.32$	0.0108	0.3243	$+77^\circ 0'$	$+0.07$	$+0.32$
1.6"	$-8^\circ 29'$	0.0725	$4^\circ 9'$	0.51	$+0.0356$	$+2^\circ 2'$	$+0.25$	0.0368	0.2519	$+73^\circ 7'$	$+0.07$	$+0.24$
2.4"	$-4^\circ 36'$	0.0948	$5^\circ 26'$	0.66	$+0.0193$	$+1^\circ 6'$	$+0.14$	0.0629	0.1490	$+60^\circ 26'$	$+0.07$	$-0.13$
3.2"	0	0.1026	$5^\circ 53'$	0.72	0	0	0	0.0737	0.0737	0	$+0.07$	0
4.0"	$+4^\circ 36'$	0.0948	$5^\circ 26'$	0.66	$-0.0193$	$-1^\circ 6'$	$-0.14$	0.0629	0.1490	$-60^\circ 26'$	$+0.07$	$-0.13$
4.8"	$+8^\circ 29'$	0.0725	$4^\circ 9'$	0.51	$-0.0356$	$-2^\circ 2'$	$-0.25$	0.0368	0.2519	$-73^\circ 7'$	$+0.07$	$-0.24$
5.6"	$+11^\circ 5'$	0.0393	$2^\circ 15'$	0.28	$-0.0463$	$-2^\circ 39'$	$-0.32$	0.0108	0.3243	$-77^\circ 0'$	$+0.07$	$-0.32$
6.4"	$+12^\circ 0'$	0	0	0	$-0.0501$	$-2^\circ 52'$	$-0.35$	0	0.3507	$-78^\circ 0'$	$+0.07$	$-0.34$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

De gemiddelde hoekversnelling vanaf  $0.4 \text{ sec}$  voor tot  $0.4 \text{ sec}$  na den uitersten stand is:

$$\frac{\pi^2}{(12^\circ 0' - 11^\circ 46') 6.4^2} \int_{12^\circ 0'}^{11^\circ 46'} -\sin \alpha \cdot d\alpha = 2^\circ 51', \text{ dus } 3^\circ$$

TABEL 2.  
*Slingeren*  $T = 6.4 \text{ sec.}$   $A = 12^\circ$   $R = 11 \text{ Meter}$   $H = 50^\circ$   
*Resultante*

$t + T/2$	$\alpha$	Snelheid			Versnelling			Midd. vl. kr. meter	Grootte		Richting		Componenten	
		radialen	graden	meter	radialen	graden	meter		meter		graden		vertic.	horizont.
0 sec.	- 12°0'	0	0	0	+ 0.0501	+ 2°52'	+ 0.55	0	0.5511		- 52°0'		- 0.34	+ 0.43
0.8"	- 11°5'	0.0393	2°15'	0.43	+ 0.0463	+ 2°39'	+ 0.51	0.0170	0.5096		- 53°0'		- 0.31	+ 0.41
1.6"	- 8°29'	0.0725	4°9'	0.80	+ 0.0356	+ 2°2'	+ 0.39	0.0578	0.3958		- 56°53'		- 0.22	+ 0.33
2.4"	- 4°36'	0.0948	5°26'	1.04	+ 0.0193	+ 1°6'	+ 0.21	0.0989	0.2342		- 69°35'		- 0.08	+ 0.22
3.2"	0	0.1026	5°53'	1.13	0	0	0	0.1158	0.1158		+ 50°0'		+ 0.07	+ 0.09
4.0"	+ 4°36'	0.0948	5°26'	1.04	- 0.0193	- 1°6'	- 0.21	0.0989	0.2342		- 10°25'		+ 0.23	- 0.04
4.8"	+ 8°29'	0.0725	4°9'	0.80	- 0.0356	- 2°2'	- 0.39	0.0578	0.3958		- 23°7'		+ 0.36	- 0.16
5.6"	+ 11°5'	0.0393	2°15'	0.43	- 0.0463	- 2°39'	- 0.51	0.0170	0.5096		- 27°0'		+ 0.45	- 0.23
6.4"	+ 12°0'	0	0	0	- 0.0501	- 2°52'	- 0.55	0	0.5511		- 28°0'		+ 0.49	- 0.26
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		

De gemiddelde hoekversnelling vanaf 0.4 sec voor tot 0.4 sec na den uitersten stand is:

$$\frac{\pi^2}{(12^\circ 0' - 11^\circ 46') 6.4^2} \int_{12^\circ 0'}^{11^\circ 46'} -\sin \alpha \, d\alpha = 2^\circ 51', \text{ dus } 3^\circ$$



TABEL 3.  
 Stampen  $T = 2,8$  sec.  $A = 4^\circ$   $R = 80$  Meter  $H = 85^\circ$   
 Resultante

$t + T_2$	$\alpha$	Snelheid			Versnelling			Midd. vl. kr. meter	Grootte meter	Richting graden	Componenten	
		radialen	graden	meter	radialen	graden	meter				vertic. horizont.	
0 sec.	$-4^{\circ}0'$	0	0	0	$+0.0878$	$+5^{\circ}2'$	$+7.02$	0	7.0240	$-9^{\circ}1'$	$-6.94$	$+1.10$
0.8"	$-2^{\circ}30'$	0.0612	$3^{\circ}31'$	4.90	$+0.0549$	$+3^{\circ}9'$	$+4.39$	0.2996	4.402	$-11^{\circ}24'$	$-4.32$	$+0.87$
1.2"	$-0^{\circ}53'$	0.0764	$4^{\circ}23'$	6.11	$+0.0194$	$+1^{\circ}7'$	$+1.55$	0.4670	1.621	$-22^{\circ}38'$	$-1.50$	$+0.62$
1.4"	$\mp 0$	0.0784	$4.29'$	6.27	0	0	0	0.4917	0.4917	$+85^{\circ}0'$	$+0.04$	$+0.49$
1.6"	$+0^{\circ}53'$	0.0764	$4^{\circ}23'$	6.11	$-0.0194$	$-1^{\circ}7'$	$-1.55$	0.4670	1.621	$+12^{\circ}38'$	$+1.58$	$+0.36$
2.0"	$+2^{\circ}30'$	0.0612	$3^{\circ}31'$	4.90	$-0.0549$	$-3^{\circ}9'$	$-4.39$	0.2996	4.402	$+1^{\circ}24'$	$+4.40$	$+0.11$
2.8"	$+4^{\circ}0'$	0	0	0	$-0.0878$	$-5^{\circ}2'$	$-7.02$	0	7.0240	$-1^{\circ}0'$	$+7.02$	$-0.12$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

De gemiddelde hoekversnelling vanaf 0.4 sec voor tot 0.4 sec na den uitersten stand is:

$$\frac{\pi^2}{(4^\circ 0' - 3^\circ 36') 2.8^2} \int_{4^\circ 0'}^{3^\circ 36'} -\sin \alpha \cdot d\alpha = 4^\circ 45', \text{ dus } 5^\circ$$



TABEL 5.  
Stampen  $T = 3.8$  sec.  $A = 5^\circ$   $R = 80$  Meter  $H = 85^\circ$   
Resultante

$t + T/2$	$\alpha$	Snelheid			Versnelling			Midd. vl. kr. meter	Groote		Richting		Componenten	
		radialen	graden	meter	radialen	graden	meter		meter		graden		vertic.	horizont.
0 sec.	$-50'$	0	0	0	$+0.0596$	$+3^\circ 25'$	$+4.77$	0	4.7680		$-10^\circ 0'$		$-4.70$	$+0.83$
0.8"	$-3^\circ 57'$	0.0442	$2^\circ 32'$	3.54	$+0.0471$	$+2^\circ 42'$	$+3.77$	0.1563	3.771		$-11^\circ 20'$		$-3.70$	$+0.74$
1.6"	$-1^\circ 14'$	0.0700	$4^\circ 1'$	5.60	$+0.0147$	$+0^\circ 51'$	$+1.18$	0.3920	1.240		$-24^\circ 40'$		$-1.13$	$+0.52$
1.9"	0	0.0722	$4^\circ 8'$	5.78	0	0	0	0.4170	0.4170		$+85^\circ 0'$		$+0.04$	$+0.42$
2.2"	$+1^\circ 14'$	0.0700	$4^\circ 1'$	5.60	$-0.0147$	$-0^\circ 51'$	$-1.18$	0.3920	1.240		$+14^\circ 40'$		$+1.20$	$+0.31$
3.0"	$+3^\circ 57'$	0.0442	$2^\circ 32'$	3.54	$-0.0471$	$-2^\circ 42'$	$-3.77$	0.1563	3.771		$+1^\circ 20'$		$+3.77$	$+0.09$
3.8"	$+50'$	0	0	0	$-0.0596$	$-3^\circ 25'$	$-4.77$	0	4.7680		$0^\circ 0'$		$+4.77$	0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		

De gemiddelde hoekversnelling vanaf 0.4 sec voor tot 0.4 sec na den uitersten stand is:

$$\frac{\pi^2}{(50' - 4^\circ 44') 3.8^2} \int_{50'}^{4^\circ 44'} -\sin \alpha \cdot d\alpha = 3^\circ 22', \text{ dus } 3^\circ$$

$$3^0. \text{ raaklijnversnelling } \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha,$$

$$\text{de verticale componente } \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin \alpha \cdot \cos (90^\circ - 83.5^\circ \pm \alpha);$$

$$\text{maximum } \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin A \cdot \cos (90^\circ - 83.5^\circ - A) =$$

$$= \mp R \frac{\pi^2}{T^2} \sin 4^\circ \cdot \cos 2.5^\circ =$$

$$= 2.86 \text{ m. voor } \alpha = + 4^\circ.$$

Verticaal componente van de raaklijnversnelling en van de centrifugaalversnelling samen :

$$1^0. \text{ Vertic. compon. raakl. versn. : } + R \frac{\pi^2}{T^2} \sin^2 \alpha$$

$$\text{„ „ centrif. „ } + R \frac{\pi^2}{T^2} \cos \alpha (2 \cos \alpha - 2 \cos A).$$

De beide componenten blijven gedurende den geheelen slingertijd positief en zijn samen :

$$+ R \frac{\pi^2}{T^2} \{ \cos \alpha (2 \cos \alpha - 2 \cos A) + \sin^2 \alpha \}$$

of, afgezien van den constanten factor,

$$\{ 1 + \cos^2 \alpha - 2 \cos A \cdot \cos \alpha \}$$

Deze functie blijkt, gedifferentieerd naar  $\alpha$ , twee maxima te hebben, beantwoordende aan  $-2 \cos \alpha \cdot \sin \alpha + 2 \cos A \cdot \sin \alpha = 0$ , dus :  $\sin \alpha = 0$  en  $\alpha = \pm A$ .

Nu maakt  $\sin \alpha = 0$  de raaklijnversnelling nul en geeft aan de verticaal componente der centrifugaalversnelling de maximumwaarde

$$+ R \frac{\pi^2}{T^2} (2 - 2 \cos A) = + 0.08 \text{ meter,}$$

in den ruststand.

Omgekeerd maakt  $\alpha = A$  de centrifugaalversnelling nul en geeft aan de verticaalcomponente der raaklijnversnelling de maximum waarde

$$+ R \frac{\pi^2}{T^2} \sin^2 A = + 0.08 \text{ meter,}$$

in de beide uiterste standen.

Van deze twee verticale componenten, die in maximo ongeveer en in minimo precies even groot zijn, valt de nulwaarde der eene samen met de maximum waarde der andere. Men kan daarom zeggen, dat gedurende het slingeren de som der beide verticale componenten zeer weinig verandert en dat in dit geval de uitwerkingen van beide versnellingen elkaar opheffen, voor zoover het verandering der verticale componente betreft. Dit geldt ook

voor andere waarden van  $A$ , voldoende klein, om  $\cos^2 \frac{A}{2} = 1$  te mogen stellen, want onder die voorwaarde wordt  $2 - 2 \cos A$  gelijk aan  $\sin^2 A$ .

$$2^\circ. \text{ Vertic. comp. centrif. versn. } + R \frac{\pi^2}{T^2} \cos(H + a) (2 \cos a - 2 \cos A)$$

$$,, \quad ,, \quad \text{raakl.} \quad ,, \quad + R \frac{\pi^2}{T^2} \sin(H + a) \sin a$$

Samen, afgezien van den constanten factor

$$\cos(H + a) (2 \cos a - 2 \cos A) + \sin(H + a) \sin a,$$

of, na herleiding

$$\cos H - (2 \cos A - \cos a) \cos(H + a),$$

een functie, die bij onderzoek geen maximum blijkt te hebben, bij  $a = -A$  haar grootste negatieve waarde heeft, even voor den ruststand nul is en voor  $a = +A$  haar grootste positieve waarde bereikt. De som der beide verticale componenten wordt dus:  $-R \frac{\pi^2}{T^2} \sin A \sin(H + A) = -0.32$  meter als grootste

negatieve waarde voor  $a = -A$  en  $+R \frac{\pi^2}{T^2} \sin A \sin(H + A) = +0.47$  meter als grootste positieve waarde voor  $a = +A$ .

Tusschen deze twee uitersten in kan men het verloop der functie bijna door een rechte lijn voorstellen en wij zien hieruit, hoe in dit voorbeeld de middelpuntvliedende kracht bij de uiterste waarden heel en al geen rol speelt, en alleen bij den overgang van den eene naar de andere eenigen invloed uitoefent; vooral doordat zij het nulpunt der functie eenigszins meer naar links verplaatst, maar overigens vanaf het midden naar weerszijden toe hoe langer hoe minder meetelt.

3°. In dit voorbeeld is  $H$  zoo groot, dat de centrifugaalkracht bijna heel en al geen verticale componenten meer heeft en dat wij dus practisch alleen te maken hebben met de verticale componenten der raaklijnversnelling, welke in hun uitersten zijn:

$$-R \frac{\pi^2}{T^2} \cdot \sin A \cdot \sin(H - A) = -2.81 \text{ meter voor } a = -A \text{ en}$$

$$+R \frac{\pi^2}{T^2} \cdot \sin A \cdot \sin(H + A) = +2.86 \quad ,, \quad ,, \quad a = +A.$$

In 't algemeen neemt bij het grooter worden van  $H$  de verticale componenten van de raaklijnversnelling toe en van de centrifugaalversnelling af.

*Het deinen* bestaat uit een langzaam op en neer dansen van het geheele schip, ongeveer verticaal en zonder bijkomende schommeling. Dit geldt althans van het zuivere deinen, waarbij het schip op de golflijn (sinuïde) rust en als het geen eigen snelheid heeft, dezelfde hoogteverschillen achter-



eenvolgens op dezelfde tijden doormaakt als de ordinaten der sinusoïde, die met de snelheid en in de richting der golfbeweging als 't ware onder het schip doorgetrokken wordt. Dit krijgt hierdoor geen horizontale snelheden, alleen een zeer geringe verplaatsing met die golfbeweging mee, alles onafhankelijk van de richting, waarin het ligt. Heeft het schip echter een eigen beweging, dan wordt de zaak veel ingewikkelder, en spelen grootte en richting daarvan een rol. En daar bovendien de bergen der sinusoïde veelal lager en korter zijn, dan met de diepte en lengte der dalen overeenkomt, worden tenslotte de verticale versnellingen bij het deinen zoo onregelmatig, dat van een wiskundige analyse daarvan geen sprake meer kan zijn en men alleen mag zeggen, dat tusschen  $+g$  en  $-g$  die versnellingen liggen, dat zij tweemaal per periode van teeken wisselen en in het algemeen op het doorlôopen van een sinusoïde wijzen.

Daarom kunnen onze drie, voor het slingeren afgeleide formules ook hier bij het deinen te pas komen, als  $\pm a$  nu de lineaire verticale afwijking van uit den ruststand, met  $A$  als grens, mag voorstellen, terwijl  $T$  nu de halve periode beteekent en  $t$  gerekend wordt gelijktijdig met  $a$  nul te zijn geweest, doch dan doorgeteld wordt tot  $2T$ . Zoo vinden wij dan als verticale versnelling :

$$\frac{d^2a}{dt^2} = -\frac{\pi^2}{T^2} a = -\frac{\pi^2}{T^2} A \cdot \sin \pi \frac{t}{T}.$$

De beteekenis dezer formule bij het deinen blijkt het duidelijkst uit een paar uitgewerkte voorbeelden :

Deinen	$T = 3,8 \text{ sec.}$	$A = 2,525 \text{ meter}$	
$t + T/2$	$a$	Snelheid	Versnelling
0 sec.	- 2.5250 meter	0	+ 1.73 meter
0.8 "	- 1.9924 meter	1.28 meter	+ 1.36 meter
1.6 "	- 0.6201 meter	2.02 meter	+ 0.42 meter
1.9 "	0	2.09 meter	0
2.2 "	+ 0.6201 meter	2.02 meter	- 0.42 meter
3.0 "	+ 1.9924 meter	1.28 meter	- 1.36 meter
3.8 "	+ 2.5250 meter	0	- 1.73 meter
1	2	3	4

TABEL 7.

Deinen

 $T = 4.3 \text{ sec.}$  $A = 3.875 \text{ meter}$ 

$t + T/2$	$\alpha$	Snelheid	Versnelling
0 sec.	— 3.8750 meter	0	+ 2.07 meter
0.8 „	— 3.2319 meter	1 56 meter	+ 1.73 meter
1.6 „	— 1.5151 meter	2.61 meter	+ 0.81 meter
2.15 „	0	2.83 méter	0
2.7 „	+ 1.5151 meter	2.61 meter	— 0.81 meter
3.5 „	+ 3.2319 meter	1.56 meter	— 1.73 meter
4.3 „	+ 3.8750 meter	0	— 2.07 meter
1	2	3	4

Gewoonlijk komen de drie periodieke scheepsbewegingen niet elk zoo precies afzonderlijk, maar veelal gecombineerd voor en aangezien dan van tijd tot tijd het maximum van de eene met dat van de andere moet samenvallen, zou in zoo'n geval de waarde  $g$  misschien bijna bereikt, maar natuurlijk nooit overschreden kunnen worden. Voor een persoon, zich b.v. bevindende bij de verschansing op het vóór- of achterdek, zou het samenvallen van alle drie maxima tot een zeer aanzienlijke verticale versnelling aanleiding kunnen geven.

Bezien wij uit dit oogpunt onze eerste formule op blz. 1

$$-\frac{d^2a}{dt^2} = \frac{M \cdot g \cdot r \cdot \sin a}{D}$$

en veronderstellen wij als eerste benadering, dat de geheele massa in 't zwaartepunt lag, met  $D = Mr^2$  als gevolg, dan zou de lineaire raaklijnversnelling in het algemeen bepaald zijn door

$$-r \frac{d^2a}{dt^2} = \frac{M \cdot g \cdot r^2 \cdot \sin a}{D} = g \sin a.$$

Dit geldt voor elk der drie bewegingen afzonderlijk, natuurlijk mut. mut. en vereischt dat  $\Sigma [g \cdot \sin^2 A]$ , dat is de som der drie maximum verticaal-componenten, steeds kleiner blijft dan  $g$ , of:  $\Sigma [\sin^2 A] < 1$ , en dit is een voorwaarde, waaraan in de practijk altijd ruimschoots voldaan wordt.

De in deze analyse gebezigde maten voor de afmetingen van een schip, de waarden van de slinger- en stamphoeken, de hoogte en de lengte der zee-golven, alsmede de tijdsduur van 0.8 sec. als de meest gunstige voor eene sommatie der rotatieprikkels voor het vestibulair orgaan zijn ontleend aan een artikel van een van ons gepubliceerd in 1912 (F. H. QUIX, Het uitgangspunt der zeeziekte, Geneeskundige Bladen, Zestiende Reeks, N<sup>o</sup>. XI).

De mathematische opzet, die aan de voorafgaande berekeningen ten grondslag ligt, wijkt gedeeltelijk af van die gevolgd in het genoemde artikel.

Verder is thans ook de centrifugaalkracht als factor in rekening gebracht bij het slingeren en stampen en is de resulterende lineaire versnelling ontbonden in eene verticale en eene horizontale componenten.

De thans verkregen eindresultaten wijken, wat betreft het maximum der hoekversnellingen bij het slingeren en stampen, en het maximum der verticale versnellingen bij de drie scheepsbewegingen niet van eenige beteekenis van de vroeger gevondene af. Het maximum der hoekversnelling overschrijdt bij de voorkomende scheepsbewegingen de  $3^{\circ}$  niet <sup>1)</sup>, terwijl de lineaire versnelling in verticale richting meerdere meters kan bedragen en in bepaalde gevallen bijna de versnelling der zwaartekracht kan bereiken.

De gegevens waarop de verklaring van het uitgangspunt der zeeziekte in het artikel van 1912 berustte, zijn derhalve door deze nieuwere beschouwing en berekeningen niet gewijzigd, doch nog hechter gefundeerd.

De aandachtige beschouwing der getallen in de verschillende tabellen neergelegd, leiden bij onderlinge vergelijking tot merkwaardige resultaten over de wijzigingen van de inwerking der zwaartekracht op het vestibulair orgaan en het geheele lichaam van een persoon, die zich bevindt op eene bepaalde plaats in een door de zeegolven bewogen schip en eveneens wanneer hij daarin van plaats verandert.

Wij zullen de conclusies waartoe deze analyse met betrekking tot de zeeziekte voert hier niet verder uitwerken, wijl wij deze in eene klinische studie willen neerleggen.

<sup>1)</sup> De getallen in Tabel 3 berusten op een slingertijd, die bij het stampen practisch niet voorkomt.

### *Résumé.*

La mémoire précédente contient des équations simples mathématiques et mécaniques qui répondent à des données mesurées sur des vaisseaux en mouvement.

Des tables donnent le détail de ces formules qui fournissent comme fonction de temps et de lieu sur le navire, la valeur de la pesanteur et des accélérations centrifugales.

Ces forces jouent un rôle dans le mal de mer parce qu'elles exercent sur les organes d'équilibre une irritation de valeur anormale et d'un ordre physiologique ne se produisant point ou rarement à l'ordinaire, ainsi qu'il a été démontré dans une étude clinique précédente.

**Biochemistry.** — *Über Nitratbildung aus Aminosäuren.* Von B. SJOLLEMA.  
(Communicated by Prof. H. J. JORDAN.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

Wenn man aliphatische Aminosäuren in ein wenig Wasser löst und bei Zimmertemperatur eine Kaliumpermanganatlösung hinzusetzt, so tritt bald eine Temperatursteigerung ein und es bildet sich ein brauner Niederschlag. Nimmt man nach einigen Stunden den Überschuss des Permanganats mit einer Perhydrollösung weg <sup>1)</sup>, so bekommt man eine farblose klare Flüssigkeit. In dieser Flüssigkeit konnte ich Nitrat nachweisen und bestimmen. Um das Nitrat sicher nachzuweisen wurden zwei Methoden benutzt: erstens wurde das Nitronnitrat dargestellt <sup>2)</sup> und sein Schmelzpunkt bestimmt; zweitens wurde ein Teil der Lösung zur Trockne eingedampft, mit Phenoldisulfosäure in ein Nitroderivat umgesetzt, und durch Zusatz von Ammoniak eine deutliche Gelbfärbung hervorgerufen <sup>3)</sup>.

Die Methode mit Phenoldisulfosäure eignet sich für die Bestimmung von ganz kleinen Mengen Nitrat; z.B. von ein 1/5 Milligramm Nitratstickstoff. Die hier mitgeteilten Versuche wurden immer mit wenig Substanz, gewöhnlich 2/5 Millimol (z.B. von Glykokoll 30 m.g.), gemacht. Bei jedem Versuch wurde das gebildete Nitrat durch Vergleichen mit einer Standardlösung von Kaliumnitrat colorimetrisch bestimmt.

Nur einmal wurde Nitratnitron dargestellt und zwar aus Glykokoll und der dieser Verbindung entsprechende Schmelzpunkt gefunden. Die Berechnung zeigte, dass das Nitronnitrat — nach Umkristallisieren — etwa 30 Prozent des Glykokollstickstoffs enthielt. Alle weitere Bestimmungen sind mit Phenoldisulfosäure gemacht worden.

Meistens wurde die Substanz (2/5 Millimol) in 1 ccm destilliertem Wasser gelöst, auf einmal 5 ccm einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung — also von etwa 5 Prozent — hinzugesetzt und bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. In vielen Fällen wurde Kohlensäure hindurchgeleitet um eine zu stark alkalische Reaktion der Flüssigkeit vorzubeugen. Nach Entfärbung mit Perhydrol wurde auf 50 ccm gebracht, filtriert und 10 ccm des Filtrats weiter untersucht.

Von den proteinogenen Aminosäuren untersuchte ich bis jetzt Glykokoll, d.l. Alanin, d.l. Serin, Natrium-asparaginat, Cystin, Cystein, Glutaminsaures Natrium, Leucin, d. Isoleucin, d.l. Valin und Tyrosin.

Von Glykokoll und Alanin wird in der angegebenen Weise etwa die Hälfte des Stickstoffs in Nitrat übergeführt; von den anderen Aminosäuren etwa 20 bis 30 Prozent, nur von Cystin und Cystein weniger, d.h.

<sup>1)</sup> Man braucht den braunen Niederschlag vorher nicht abzufiltrieren.

<sup>2)</sup> BUSCH, Ber. d. d. Chem. Ges. **38**, 861 (1905).

<sup>3)</sup> CHAMOT, PRATT und REDFIELD, J. A. Chem. Soc. **33**, 381 (1911).



zwischen 10 und 20 Prozent <sup>1)</sup>. Schliesslich lieferte Tyrosin (bei 70–80° C) etwa 10 Prozent der theoretischen Ausbeute <sup>2)</sup>.

Vom Glycylglycin wurde etwas mehr als 20 Prozent des Stickstoffs zu Salpetersäure oxydiert. Vielleicht etwa die Hälfte des Stickstoffs der freien Aminogruppe. Aus Benzoylglykokoll und aus Benzoylalanin wurde nur wenig Salpetersäure gebildet, resp. Spuren und etwa 3 Prozent.

Diese leichte Oxydierbarkeit der Aminogruppe der Aminosäuren zu Salpetersäure scheint mir sowohl rein chemisch als physiologisch wichtig zu sein. Es fragt sich ob die nitrifizierenden Microorganismen aus Aminosäuren über Nitrit imstande sind Nitrat zu bilden und auch ob die höheren Pflanzen unter Umständen aus Aminosäuren Nitratstickstoff darstellen. Dass die höhere Pflanze oft Nitrate enthält, ist eine bekannte Tatsache. In Gras fand ich, berechnet auf Trockensubstanz, nicht selten zwei Prozent Kaliumnitrat <sup>3)</sup>. Ob in der Pflanze selbst Nitrat entstehen kann, also ohne Nitrat-aufnahme aus dem Boden, hoffe ich mit Wasserkulturen oder mit Kulturen auf sterilen Böden zu untersuchen.

Sowohl rein chemisch wie biochemisch ist es weiter von Bedeutung, dass die organischen Stickstoffverbindungen, — auch solche, die den proteinogenen Aminosäuren nahe stehen, — Permanganat gegenüber, sich anders verhalten. Von den Amiden untersuchte ich Acetamid, Laktamid, Oxamid, Harnstoff (mit und ohne Durchleiten von Kohlensäure) und Cyanamid. Alle lieferten ein negatives Resultat oder es wurden nur Spuren von Nitrat gebildet. Dasselbe war mit Kreatin, Kreatinin <sup>4)</sup>, Alloxan und Allantoin der Fall. Von den Aminen wurden bis jetzt Aethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin untersucht. Die Amine lieferten nur wenig (höchstens etwa 6 Prozent) Salpeterstickstoff.

Nur eine organische nicht-proteinogene Verbindung zeigte dasselbe Verhalten als die obengenannten Aminosäuren, d.h. vom Sarkosin (Methylglykokoll) wurde etwa 30 % des Stickstoffs zu Salpetersäure oxydiert. Die  $\beta$  Aminopropionsäure hingegen lieferte nur sehr wenig Nitrat (1–2 Proz. der theoretischen Menge).

Aus dem Betain [Trimethylglykokoll <sup>5)</sup>] wurden nur Spuren von Salpetersäure gebildet.

Wie schon bemerkt wurde, sind die meisten Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Mit Glykokoll wurde auch bei 0°, 38°, 100° und 120° (in einer Druckflasche) die Einwirkung der Permanganats fest-

<sup>1)</sup> Für die Oxydation dieser beiden Verbindungen wurde mehr  $\text{KMnO}_4$  verwendet als für die anderen Substanzen.

<sup>2)</sup> Die etwas abweichende Farbe machte den Vergleich mit den Standardlösungen hier unsicher.

<sup>3)</sup> Die Tierernährung 2, 505 (1931).

<sup>4)</sup> Nur Kreatinin lieferte mehr als Spuren. Etwa 11 Prozent des Stickstoffs wurde zu Nitratstickstoff.

<sup>5)</sup> Es wurde entweder die freie Base benutzt oder das salzsaure Salz. Im letzten Fall wurde eine, der Salzsäure äquivalente, Menge NaOH hinzugesetzt. Kohlensäure wurde immer durchgeleitet.



gestellt. Bei der höchsten Temperatur bildete sich etwas mehr Nitratstickstoff, etwa 60 Prozent; bei 0° hingegen nur etwa 27 Prozent.

Es kann sein dass die Dauer der Einwirkung hier zu kurz war. Bei 38° betrug die Ausbeute an Nitratstickstoff 45 Prozent.

Um über dem Mechanismus unterrichtet zu werden, wurde mittels der Reaktion von GRIES untersucht ob sich Salpetrigsäure bildete. Dabei konnte immer Nitrit nachgewiesen werden. Die Reaktion war in den meisten Fällen sehr deutlich, trotzdem war nur ein kleiner Teil des Stickstoffs in dieser Form am Ende der Reaktion nachzuweisen, z.B. ein halbes oder höchstens etwa 2 Prozent. Nur vom Hydroxylamin wurde der Stickstoff grösstenteils als Nitrit zurück gefunden falls die Alkalität der Flüssigkeit eine bestimmte Grenze überstieg.

Es musste also mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die Nitratbildung durch Verhältnisse, welche die Oxydation von salpetriger Säure zu Salpetersäure vorbeugen, gehemmt wurde. Wirklich ist das, wie die Versuche zeigten, bei einer deutlich alkalischen Reaktion der Flüssigkeit der Fall. Deshalb wurde bei vielen Versuchen die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erst mit Kohlensäure gesättigt und auch nach Zusatz der Stickstoffverbindung Kohlensäure durchgeleitet, damit die Reduktion des Permanganats keine zu stark alkalische Reaktion hervorrufen konnte.

Es wird in dieser vorläufigen Mitteilung auf viele Fragen nicht eingegangen.

Interessant wird es z.B. sein zu wissen, ob wirklich — wie nach vorläufigen Versuchen der Fall zu sein scheint — die zweite Hälfte des Stickstoffs zu Ammoniak wird <sup>1)</sup>; was aus der Kohlenstoffkette wird; besonders auch ob eine  $\beta$ -Oxydation statt findet. Nach dem Geruch zu urteilen, bildeten sich aus Valin und Leucin flüchtige Fettsäuren. Weiter möchte man gerne wissen, wie sich die Diketopiperazine verhalten und welchen Zusammenhang zwischen der Konstitution des Moleküls und der Salpeterbildung durch Permanganat besteht.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass besonders die proteinogenen Aminosäuren der Oxydation zu Salpetersäure mittels Permanganat leicht anheimfallen, dass hingegen aus den Endprodukten des Stoffwechsels nur wenig Salpetersäure gebildet wird. Der Unterschied ist nicht absolut; er ist aber in quantitativer Hinsicht sehr bedeutend, denn von Glykokoll wird beinahe die Hälfte (45 Prozent), von den nicht-proteinogenen Verbindungen werden nur Spuren oder höchstens einige Prozente des Stickstoffs in Salpetersäure umgewandelt.

Ich habe hier Herrn Dr. J. W. DIENSKE für die Hilfe, die er mir bei diesen Versuchen leistete, meinen Dank aus zu sprechen.

*Aus dem Laboratorium für Med. Veter. Chemie  
der Reichsuniversität zu Utrecht.*

März 1931.

---

<sup>1)</sup> Die Bildung von freiem Stickstoff wurde niemals beobachtet.

**Biochemistry.** — *On saponin-hemolysis.* By E. GORTER, F. GRENDL and W. A. SEEDER. (Communicated by Prof. P. EHRENFEST.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

We have studied saponin-hemolysis by determining the surface occupied by the saponin in a monomolecular layer at a water-air interphase, and the minimum amount necessary to produce hemolysis of a certain number of red blood cells, of which the surface has been measured.

In a previous publication<sup>1)</sup> we have been able to show that the surface of red blood cells is formed by a double layer of lipid molecules. It is highly probable, that the molecules (lecithin and cholesterol) are orientated in such a way, that one molecule is fixed with its polar groups to the interior of the red blood cell (formed by a concentrated hemoglobin solution) and the other stretches its polar groups to the exterior (formed by the plasma).

#### *The surface of the saponin.*

Through the courtesy of the late Dr. A. W. VAN DER HAAR we were able to study *parillin*, a saponin having a molecular weight of 872, containing three molecules of hexose in its molecule.

When it is spread in a monomolecular layer on the water of a Langmuir-Adam apparatus, the surface per milligram is 0.80 square meter. This number is very little influenced by temperature, acidity of the water in the tray, etc.

It is very remarkable that one can spread from an alcoholic solution as well as from a water-colloidal solution, and that the spreading in both cases is the same.

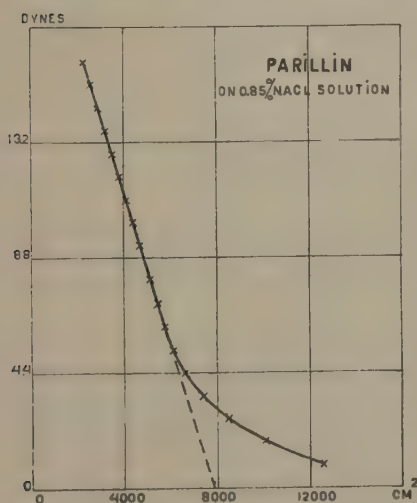


Fig. 1.

#### *The surface of the red blood cells.*

The red blood cells from 1 cc. of blood were carefully washed with 0.185 %

<sup>1)</sup> GORTER and GRENDL, J. of exper. med. **41**, 1925, p. 439;

F. GRENDL, Biochem. Zeitschr. **214**, 1929, p. 231.

NaCl-solution and their number determined in the usual way. The diameter (D) was measured with the aid of a Zeiss drawing apparatus, and from this number the surface was evaluated using the formule  $2D^2$ <sup>1)</sup>.

*The amount of saponin necessary to produce complete hemolysis.*

We have determined the minimum amount of saponin necessary to produce complete hemolysis in the following way.

In a series of ten testtubes we added to a constant number of red blood cells an increasing amount of saponin in watery suspension and have examined 5—10 series of the same range of saponin, each series containing an increasing amount of red blood cells.

It was easy to show in the case of parillin that the surface of saponin is equal to the surface of the red blood cells in that tube, where all the red blood cells are hemolysed, and no excess of saponin is present.

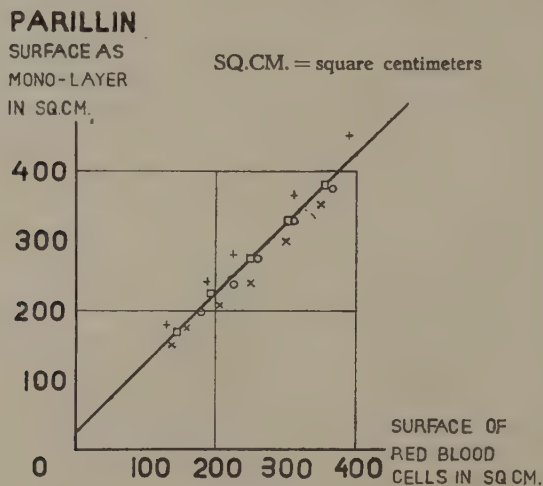


Fig. 2.

The points in this figure indicate several experiments that show conclusively the relation 1 : 1.

For other saponins: we tried digitonin (MERCK) and Achras-saponin (VAN DER HAAR); it was difficult to obtain reliable results.

First of all the surface occupied in a monomolecular layer on water was difficult to determine with accuracy, because of the form of the compression—surface-area curve.

Moreover the amount necessary to produce a complete hemolysis was sometimes exactly that, demanded by the above theory, but in modifying the concentration of blood and saponin, irregularities were observed.

We believe that the discrepancies are due in both experiments to a too

<sup>1)</sup> KNOLL, Arch. f. d. ges. Physiol. 198, 1923, p. 367.

small tendency towards spreading of these saponins, that are somewhat too soluble in water, or to impurities of the products examined.

If one adds too much blood, there remains a certain number of red blood cells un-hemolysed.

*Summary.* Complete hemolysis occurs at the moment that there is sufficient saponin available to cover the surface of the cells with a layer. one molecule thick.

---

**Botany.** — *Further Experiments on the Mechanism of Growth.* By  
A. N. J. HEYN. (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

In my experiments communicated before (Proceedings Vol. XXXIII, No. 9, D. p. 1045) it appeared that the extensibility of cut-off coleoptiles, as it can be measured after plasmolysis, is about the same in normal and in decapitated specimens a few hours after decapitation. It appeared at the same time that the extensibility of both was much less than that of plants growing normally. On the strength of this the conclusion that growth-substance does not exert any influence on the extensibility, was not yet justified. For in the first place the production of growth-substance may be greatly diminished or arrested in cut-off coleoptiles; in the second place the transport can greatly decrease. Further the possibility exists that the action of growth-substance can only take place, if at the same time also lengthening is possible. Finally the variation in the extensibility of the cell wall may disappear by plasmolysis or wilting.

G. I have, therefore, examined in the first place whether a difference of extensibility exists in cut-off coleoptiles, on which agar blocks with, or agar blocks without growth-substance were placed. The following table gives a survey of all the experiments.

Number of plants	Extensibility		Normal coleoptiles	Hours after decapitation	Action on the plant	Time of plasmolysis
	without growth-substance	with growth-substance				
3—3	12.7	18.7		0	24 hours	21 hours
6—5	10.9	18.5		0	18 "	4½ "
8—8	17.6	18.6		0	10 "	13 "
6—8	17.5	18.4	20.2	0	2 "	5½ "
7—8	17.4	18.4	24.2	0	24 "	24 "
9—9	16.9	17.7		0	17 "	2 "
8—10	19.8	21.1		0	13 "	24 "
7—8	11.1	14.6		0	18 "	2 "
8—8	11.0	12.6		0	19 "	25 "
8—8	19.7	21.2	24.0	2	7 "	
Average	16.5	18.0	22.8			

Difference 1.5 unit



Accordingly there is a slightly greater extensibility in the coleoptiles with growth-substance than in those without, in both the extensibility is less than in normal coleoptiles comparable with them, quite in accordance with what was found for cut-off coleoptiles decapitated or not decapitated.

In order to obtain perfect certainty that the differences found are real, and not owing to errors of observation, I have finally compared the extensibility in cut-off normal and decapitated coleoptiles by means of an apparatus with which, quite objectively and very accurately, the variation of the distance between the marks was determined in units of 11  $\mu$ .

Number of plants	Extensibility		Time after decapitation
	normal	decapitated	
2—3	58.3	56.3	1½
5—5	55.4	54.6	1½

I have shown in my previous communications that the growth of coleoptiles under the influence of the concentration of growth-substance always used in these experiments, is equal to, if not greater, than of normal coleoptiles. If it is taken into consideration that the difference in extensibility between cut-off coleoptiles with and without growth-substance is on an average 1.5 units, and that between normally growing decapitated coleoptiles and normal ones, e.g. in *B* p. 1052, is 6.6 on an average, it is very improbable, indeed, that the small difference in extensibility which we found in cut-off coleoptiles, would be the cause of the difference in growth.

Shortly I intend to show this also by direct calculation. In what follows I will also demonstrate that *the decrease of the extensibility* as I described this in my previous communications, which takes place with cut-off coleoptiles, and of which I will show that it is identical with the similar process as this is found after decapitation, may be attended with an *increase of the power of growth*.

In my previous communication *F.* p. 1057, I showed at the same time that it is very probable that the difference in extensibility is the *result* of the growth. It actually appeared now that the cut-off coleoptiles with growth-substance had grown a little during the time that they were under the action of the top.

*While it has been made exceedingly implausible that the difference in growth can be accounted for by the difference in extensibility*, as this can be measured after plasmolysis, it will be demonstrated in what follows that *in the cut-off coleoptiles considered the action, the transport, and the production of growth-substance continues all the same*.

*H.* For this purpose I have examined whether in cut-off coleoptiles

actually a difference in cell extension could be detected in normal and decapitated plants (some hours after decapitation), when they were placed in water.

The coleoptiles were marked in the same way as in the determinations of extensibility. The distance between the marks, which was again about 12 mm., was measured by means of an apparatus which is to be described more closely. The numbers represent units of  $\pm 11 \mu$ . The accuracy was one unit. Then the coleoptiles were placed in water at room temperature, and measured again after some time. Always alternately a normal coleoptile was measured, and one that had been decapitated. Before being measured and placed in water, the coleoptile was cut away close under and above the two marks, so that the power of imbibition of water by the planes of section was the same in the two groups of coleoptiles.

The following table shows the results of the investigation :

Number of plants	Increase of length		Time after cutting off and decapitation	Time in water
	Normal	Decapitated		
a. 6—7	37.3		1 hour	2 hours
7—8	36.1	27.3	2.5 hours	
7—8	32.3	24.0	3 hours, 10 min.	
b. 5—6	31.4	24.2	1/2 hour	
7—4	37.0	24.5	1 ..	
5—7	34.0	31.8	3 hours	2 1/2 hours
c. 5—6	47.1	28.3	1 hour	
5	33.4		3 1/2 hours	
2—2	26.2	28.5	5 ..	

With this should be compared the extension that appears when the plants are placed into water immediately after having been cut.

Normal and decapitated plants will have to behave in the same way in this respect. Comparision of these two series only supplies a datum on the limit of errors of the method. The results can be seen from the table on page 477.

*It appears, therefore, that the greatest increase of length is found in normal coleoptiles, when they are placed in water one hour after having been cut off.*

This increase of length is greater than in freshly cut coleoptiles, and diminishes again when the coleoptiles are left cut off for a longer time, before being put in the water.

*In coleoptiles that have been decapitated, the increase of length remains*

the same as that of freshly cut coleoptiles. Not until they have been cut off for 3 hours or longer, do they show a greater extension (regeneration of the power of producing growth-substance?). At this moment there is no longer any difference between normal and decapitated plants.

Number of plants	Mean norm.	Increase of length decapitated	Time after cutting and decapitation	Time in water
a. 6—4	23.0	23.1	0	2 hours
5—5	46.6	27.6	1	
the same plants kept in water for a longer time :				
6—4	35.3	37.0	0	4 hours
5—5	63.3	35.9	1	3 ..
b. 3—3	17.7	18.8	0	1½ ..
5—5	31.2	22.6	1	1½ ..

I showed in my previous communication that when the plants had been cut off, the extensibility as measured after plasmolysis always decreased. *Evidently this decrease has no influence on the possible further extension, neither in positive nor in negative sense, as follows from the behaviour of the decapitated plants.* I wish to point out this fact very emphatically, and I shall revert to it later on.

For the greater certainty I have repeated the experiments described so that the quantity of growth-substance present was varied by placing agar with or without growth-substance on decapitated coleoptiles. If after the decapitation also some time is waited before the plants are cut off, the advantage is reached that before the experiment begins, the minimal quantity of growth-substance is present in the coleoptiles, which was not the case with the first arrangement of the experiment. In the coleoptiles which were not provided with growth-substance, a smaller increase in water must be expected than was found in the earlier experiments, which actually appeared to be the case.

To give an idea of the limit of errors, I give in this case all the measurements.

Plants cut off ½ hour after decapitation. Agar with or without growth-substance placed on them. Time of action 2 hours, mean increase of length of the 12 mm. zone after remaining two hours in water after the removal of the agar blocks.

With growth-substance : 26, 32, 43, 28, 24, 55, 34, 30, mean 34.0

Without " " 11, 19, 75, 15, 13, 14, 18, 11, " 13.4

Thus it has been shown that the difference in lengthening in normal coleoptiles which have been cut off for some time, and those which were

besides decapitated during the same time, rests on the action of the growth-substance. At the same time this lengthening appeared (see above) to be independent of the fact whether the process of increase of the extensibility of the cell wall, which was already shown in my previous communication to be probably the process of opposition or intussusception, can take place.

I. It was now of the greatest importance to examine whether the increase in length, as it was described under *H*, is due to an increase of the extension, which would then increase in a much higher degree in coleoptiles with top than in those which had been decapitated.

If growth-substance acts on the extensibility (either as it can be measured after plasmolysis, or as it is present in fresh, not plasmolysed coleoptiles, for so far as these two are not identical), on the osmotic value of the cell juice, or on permeability or turgorpressure of the protoplasm, in the first place the extension will have to increase when coleoptiles are lengthened as the result of the action of the growth-substance.

To arrive at some conclusion about this, the coleoptiles, after they had lengthened in water for some time, and had been measured, were plasmolysed. Then the contraction that had taken place, was measured.

Number of plants	Lengthening in water		Time after cutting off and decapitation	Time in water	Decrease in length on plasmolysis	
	normal	decapitated			Normal	Decapitated
7—6	40.0	28.3	1 hour	2 hours	106.5	101.0

In the first series the shortening of coleoptiles, plasmolysed *before* the lengthening in water, was 86.5 mean of 4 plants (under *L* I will show that the contraction of normal and decapitated, cut-off coleoptiles is about the same for some hours after they have been cut off).

*It appears from the table, that, though there is a distinct difference in lengthening, the difference in extension is insignificant in normal and decapitated plants.*

While in the first series e.g. the ratio in lengthening is as 28 : 40, the ratio in the extension is at most as 101 : 106.

If the extension determines the growth, as is supposed in SACHS' mechanic theory of growth, it is certainly not to be expected, that there will be so little proportionality between extension and growth!

We considered, however, just now the total lengthening after two hours stay in water. If only the permanent lengthening is considered, we arrive at the same result. For this is:  $86.5 + 40.0 - 106.5$  for normal plants, and  $86.5 + 28.3 - 101.0$  for the decapitated plants. Hence the ratio is 27 : 40.

Even the absolute difference in extension between normal and decapitated plants (5.5) is much smaller than the absolute difference in increase of length (21.7).

By what precedes I think I have made it exceedingly probable, if it has not been proved, *that growth-substance does not exert a direct influence on osmotic value, permeability, for so far as these would increase the extension of the wall, on elastic extensibility of the cell wall or on any other factor increasing the extension, as a consequence of which a stronger growth would be found, according to SACHS' mechanic theory of growth, (because only by extension deposition of new particles in the cell wall would become possible (SACHS)).*

With the following experiments I have been able to prove this still much more completely.

In my experiments on the reaction of growth-substance on growth it had appeared, that already immediately after agar blocks with growth-substance had been placed on coleoptiles which had been decapitated for  $2\frac{1}{2}$  hours, and which had an exceedingly small growth, if any, a marked acceleration of growth sets in. After  $1\frac{1}{2}$  to 2 hours the growth has again become equal to that of normal plants, if not greater.

The following table gives some values, which express here again the growth in the successive half hours in units of  $40\ \mu$ .

Normal			Decapitated			Normal			Decapitated				
—	6	5	—	8	9	11	4	4					
9	3	3	10	2	3	13	2	1					
11	3	3	11	0	1	13	0	2					
9	1	1	11	0	1	13	2	0					
8	3	2		11		2	6	12	3	3			
8	2	2		11		1	8	10	5	G. { 5 P. { 8 S. { 9			
8	2	2		11		3	10		10		3		
				11		2	11		11		2		
8	2	G. { 3 P. { 8 S. { 10	12	2	G. { P. { S. {	10							
9	3		12	2		10							
6	1		12	4		10							
7	0		13	3		11							
			13	5		12							
			11	3		14							
			12	4		13							
			14	4		15							
			11	3		14							
			11	5		11							



The line always indicates the moment after which agar with growth substance was placed on the decapitated plant given in each third column (marked G. P. S. = growth promoting substance) and pure agar on the other decapitated plant.

I have now also investigated what is the process of extension, when  $2\frac{1}{2}$  hours after decapitation growth-substance is applied in the same way.

The extension was measured after the contraction on plasmolysis.

The following table gives the result :

Number of plants	Contraction on plasmolysis		Time after decapitation	Contraction after G. P. S. action	Time of G. P. S. action
	normal	decapitated			
a. 7—8—5	123.0	110.4	2 hours	107.2	1 hour
b. 3—7—6	125.3	97.0	$2\frac{1}{4}$	104.1	2 hours
c. 5—5—3	119.0	95.4	$2\frac{1}{2}$	96.0	$1\frac{1}{2}$ "

Of part of the plants of series c. the growth was determined at the same time in order to be able to make a perfectly trustworthy comparison.

The table gives the growth in the same way as in the foregoing, the values for the coleoptiles with growth-substance in agar are the means of 3 plants, those of the normal control plants the means of 2.

Growth-substance plants ; 15 minutes after decapitation

5.7, 3.3, 2.3, 0.3, G. P. S. — 2.0, 5.0, 9.0, 9.0, 9.3.

Normal control plants

12, 13, 16.5, 14, 13.5, 13.5, 12.5, 12.5, 13.5, 10.5.

*Accordingly while the growth rapidly increases when agar with growth-substance is placed on decapitated plants  $2\frac{1}{2}$  hours after decapitation, the extension after 1 hour is still smaller, it is equal after  $1\frac{1}{2}$  hours and even exceedingly little greater after as much as 2 hours, than immediately before the growth-substance agar was applied, and much smaller than of normal plants. By this it is excluded that the growth-substance directly influences any of the factors which, on increase, enhance the extension of the cell wall, as might be expected from the osmotic value of the cell juice, the permeability, or the pressure of imbibition of the protoplasm, or the elastic extensibility of the cell wall.*

There is therefore no other possibility left, than that the direct influence of the growth-substance changes some condition or other of the cell wall which is not identical with elastic extensibility.

*Accordingly SACHS mechanic theory of growth, according to which the extension of the wall is the primary variable factor in the growth, is no longer tenable.*

If it is, therefore, assumed that the growth-substance acts on the cell wall, the following possibilities present themselves :

K. Among others URSPRUNG and BLUM advocate the view that the primary factor in the process of growth is the active growth of the cell wall. By this the existing extension is fixed, and further extension is rendered possible. In the same sense SÖDING recently expressed the supposition that growth-substance can have influence on the growth by intussusception of the cell wall. The cell wall would be made more extensible by it. For after the appearance of my paper: "On the Relation between Growth and Extensibility of the Cell Wall" SÖDING<sup>1)</sup> published an investigation in which he also finds, independently of me, that two hours after decapitation a difference in extensibility can be shown in coleoptiles. He cannot ascertain whether this difference in extensibility is cause or result of the growth, but thinks himself justified in assuming that it is the cause, and than he advances the above mentioned hypothesis.

I have, therefore, tried to examine this fixation process more closely. For this purpose I compared the contraction on plasmolysis in 50 % potassium nitrate in freshly cut off coleoptiles with that, which takes place in the same coleoptiles, when they are first left standing in the room of 90 % humidity for some time after having been cut off.

Number of plants	Contraction		Time after cutting	Time of plasmolysis
	growing	cut off		
4—6	158±5.5	116±6.0	2 hours	2 hours
4—6	105	63	3 hours	3¾ hours

After the plants had been kept in the damp room for this time, the change in length was in the first series +18 units, in the second —14 units. The phenomenon is, therefore, not owing to dessication!

Hence, the extension decreases in a cut off coleoptile.

It is now exceedingly important, to examine, whether the phenomena of *fixation of extension* and *increase of extensibility*, as described in my previous communication (of which the probability was shown that it is the process of intussusception or apposition and for which supposition shortly I shall give further arguments) are causally connected.

As I already stated in my previous communication, low temperature inhibits the last mentioned process. It was now examined, whether low temperature also inhibits this fixation process in the same way.

At the same time I investigated the progress in time of the fixation process. The table at the top of page 482 gives the results.

The change of length of these coleoptiles during the time they were kept in the damp room was + 19.

Accordingly low temperature inhibits the process of fixation of the extension in the same way as that of the increase of extensibility.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. LXXIV, H. 1, p. 127.

Number of plants	Contraction on plasmolysis		Time after cutting	Time of plasmolysis
	0° C.	23° C.		
8		109	0 hour	
8		85	1 hour	4 hours
9—8	87	55	5 hours	

Preliminary experiments seem to show that growth substance has no influence on the process of fixation of the extension.

For this purpose I compared the contraction on plasmolysis or wilting of cut off coleoptiles which had been decapitated for some time, with that of coleoptiles of which the top had not been removed. Before plasmolysis or wilting the tops were also removed from these.

Number of plants	Contraction		Time after cutting off decapitation	Time of plasmolysis or wilting
	Normal	Decapitated		
12—12	77.2	72.2	2 hours	3 hours wilting
12—11	91.7	91.4	2¼ "	2½ " "
6— 6	71.3	63.3	1½ "	2¼ " plasmol.

In this last series the contraction on plasmolysis of normal growing plants (which had not been cut off) was 102, number of plants 6.

This experiment was repeated so, that pure agar or agar with growth substance was placed on decapitated coleoptiles.

The table gives the contraction :

Number of plants	Contraction		Time of action on the plant	Time of plasmolysis
	With G. P. S.	Without G. P. S.		
6—5	84	87	1 hour	3 hours

In G. I also showed that growth substance has no influence on the increase of the extensibility, as this can be measured after plasmolysis. This, too, is in harmony with the supposition that the two processes mentioned are connected causally.

Accordingly, if growth substance does not affect these processes, it cannot be expected either that the fixation process and the parallel process

of decrease of extensibility will be attended with a power of greater lengthening, as this is found in growth-substance.

Now it may be seen from the data under *H* that actually this power does not exist. For it appeared here that the lengthening when decapitated coleoptiles, which had been cut off for 0, 1, 2 or 3 hours, were put in water, remains the same, whereas the extensibility and extension continually considerably decrease with the time.

*L.* The remaining possibility, nearly proved by the preceding experiments, is that the growth-substance influences the plasticity or rather the fluidity of the cell wall.

In the first place my preliminary experiments show that the normal turgor-pressure will cause a transgression of the elasticity limit of the cell wall and that the growth promoting substance acts on the rate of this process. To show this we repeated in the first place the experiments described under *G*. at a temperature of  $1^{\circ}$  C. by which temperature active growth of the cell wall and other physiological processes are inhibited. It can be seen that a permanent increase in length also appears if the coleoptiles (after or without treatment with growth substance) are brought in water of  $1^{\circ}$  C. It also appears that the growth promoting substance determines the rate of this process.

Number of plants	Elongation in water of $1^{\circ}$ C.		Time after decapitation	Time of action G. P. S.	Contraction on plasmolysis before and after elongation in water of $1^{\circ}$ C.			
	with G. P. S.	without G. P. S.			with G. P. S.	without G. P. S.	with G. P. S.	without G. P. S.
a. 8—7	14.7	9.6	2 hours	2 hours				
b. 4—4	8.0	2.8	3 hours	1½ hours			73.4	72.0
c. 8—8	9.3	3.4	3 hours	2 hours	96.8	81.3	91.7	79.4

a. 8 plants with tip, 7 without tip.

b. and c. Plants provided with agar with and plants provided with agar without G. P. S.

In c. the permanent increase in length amounts  $96.8 - 91.7 + 9.3 = 14.4$  for plants with and  $81.3 - 79.4 + 3.4 = 5.3$  for plants without G. P. S.

If we take the average of all data under *G*. it appears that the quotient of elongation between normal and decapitated plants is 1.45. At  $1^{\circ}$  C. this quotient is 1.53.

The quotient of plants provided with agar with- and without G. P. S. in series *G*. is 2.5. At  $1^{\circ}$  C. it is 2.9.

The quotient of the elongation is therefore independent of temperature, perhaps the quotient even increases at lower temperature.

In the second place, it could be demonstrated, that growth promoting substance influences the fluidity of the cell wall.



*Growth-promoting substance and plasticity of the cell-wall.*

- a. Coleoptiles provided with G. P. S.
- b. Coleoptiles without G. P. S.

Riders of the same weight were placed on the free end of cut, non-growing coleoptiles which were placed in a horizontal position. The photographs show the extent of the resulting permanent curvature, after the riders are removed.

Cut off and decapitated coleoptiles were provided with blocks of agar with and without growth promoting substance. The G. P. S. is allowed to work for two hours. The coleoptiles were then placed in a horizontal position, fixed at the base. Throughout the experiment they remained in an atmosphere of 90 % humidity. Metal riders of equal weight of 0.25 grams were placed on the coleoptiles at a distance of 2 mm. from the free end. After two hours it was perceived, that the curvature of the coleoptiles with G. P. S. had increased markedly. When the riders were removed it appeared that the permanent curvature of plants without growth promoting substance is negligible, while plants which had been provided with G. P. S. showed a marked permanent curvature. The accompanying photograph illustrates these results.

*The foregoing experiments prove that the Growth promoting substance influences the fluidity (plasticity) of the cell wall.*

These experiments will be more fully described elsewhere.

*Utrecht, March 1931.*

*Botanical Laboratory.*



**Geology.** — *Note on "Negroheads" (coral boulders) in the East Indian Archipelago.* By J. H. F. UMBGROVE. (Communicated by Prof. G. A. F. MOLENGRAAFF.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

In his excellent paper on "Island reefs of the Queensland Coast", M. SPENDER<sup>1)</sup> made a comment on the use of the word "negrohead" or "niggerhead".

As the word has been applied by some authors to large coral boulders which have often been found isolated on the surface of reefs, and as it has been used again by other scientists to indicate lumps of living coral in the deep water of the reef, he suggests to abandon the word, and to use the word "coral-head" for the living pinnacles in the water and "coral boulders" for the dead specimens on the reef flat.

These boulders are a common phenomenon on reefs in the area of the Great Barrier Reefs and also on other reefs which are situated in regions where tropical disturbances — cyclones — occur.

I noted their absence on reefs in the Malay Archipelago where monsoons blow with great force, as e.g. on the Thousand Islands in the Java Sea, and the Spermonde Archipelago. This applies also to the Bay of Batavia, Emmahaven (W. Sumatra)<sup>2)</sup> and to the Togian Islands in the Gulf of Tomini (N. Celebes)<sup>3)</sup>.

From this one might conclude that, in regions where no cyclones occur, no coral boulders can be expected either.

A latitude of 5° is the lowest in which cyclones do occur; between 6° and 8° latitude they are still very rare.

The Malay Archipelago is situated only 6° north and a little more than 9° south of the equator. Consequently the conditions for the origin of cyclones are unfavourable.

C. BRAAK<sup>4)</sup> l.c.p. 41 informs us that, so far as they occur, cyclones are

<sup>1)</sup> M. SPENDER, *Island Reefs of the Queensland Coast*. Journal R. Geogr. Society London 1930.

<sup>2)</sup> J. H. F. UMBGROVE, *Coral Reefs of the Bay of Batavia*. Wetenschappelijke Mededeelingen, N<sup>o</sup> 7, 1928 (and excursion Guide Fourth Pacific Science Congress 1929).

*Coral Reefs of the Thousand islands Java Sea*. Ibid. N<sup>o</sup> 12, 1929.

*Coral Reefs of the Spermonde Archipelago*. Leidsche Geologische Mededeelingen, Vol. 3, 1930. *Coral Reefs of Emmahaven*, Ibid., Vol. 4, 1931.

<sup>3)</sup> J. H. F. UMBGROVE, *The Influence of the Monsoons on the Geomorphology of Coral Islands*. Proceed. Fourth Pacif. Sci. Congr. Java 1929 (ed. 1930).

<sup>4)</sup> C. BRAAK, *The climate of the Netherlands Indies*. Vol. 1, Part 2 in Verh. Koninkl. Meteorol. Observatorium te Batavia, N<sup>o</sup> 8.

occasionally met with in the extreme south east of the Archipelago. The disturbances of which the cyclone-like character could be determined with certainty, are known from the islands of Timor, Banda, Roti, Kisser, Leti, Damar and the Kei islands (l.c.p. 43): "The cyclones that occasionally pass to the South of the Small Soenda islands and Java are too far distant to cause an appreciable influence, and the same is the case with the cyclones of the China sea". "The islands north of Celebes are sometimes visited by the typhoons which pass to the south of Mindanao, as was the case with the Talaud islands in October 1904".

So one could meet with coral boulders on Timor and the neighbouring islands. As far as I know we do not yet possess data of those places either denying or confirming this supposition.

Neither have I been able to find data concerning this in the Pilot Book for the East Indian Archipelago.

As to the islands between Celebes and the Philippines some data can be found in the Pilot Book <sup>1)</sup>. From Salababoe, one of the Talaud-islands, the following is mentioned (l.c. pag. 63): In the Southern entrance of the sea arm between Salababoe and Karakelong are the islets Saha besar and Saha ketjil. These small islands are covered with a dense vegetation and are surrounded by a white sandy beach, on which locally lie big rocky lumps of weathered coral ("groote rotsachtige klompen van verweerd koraal").

Not so absolutely convincing are the records on Maria-reef (l.c. pag. 61) and the island Kawaloesoe (l.c. pag. 62) belonging both to the Kawio-islands. From these islands the occurrence of black stones along the reef edge ("zwarte stenen op den rifrand") is mentioned.

To these data we can add the following statement published very recently by KUENEN <sup>2)</sup>: "On the reef at the northwestern corner of the island Morotai as well as on the reef of the Nanoesa-islands and on the eastern coast of Karakelong (Talaud-island-group) so called negro-heads occur". Moreover, Dr. KUENEN kindly told me that these are the only localities where he saw negro heads during his cruise with the Snellius Expedition in the East Indian Archipelago.

Outside this region, however, two examples of coral boulders along the coasts of the East Indian Archipelago are known to me. Here the cause has not been a cyclone, but tidal waves caused by the volcanic eruptions of the Krakatoa in 1883 and the Paloeweh volcano in 1928.

At the time of the great kataclysm of Krakatoa in 1883 "negroheads"

<sup>1)</sup> Zeemansgids voor den Oost-Indischen Archipel, Deel V, 1919.

<sup>2)</sup> „Hier (langs de N. W. kust van Morotai) komen op het rif, evenals op dat van de Nanoesa eilanden en op de Oostkust van Karakelong in de Talaud groep z.g. „negro-heads" voor."

PH. H. KUENEN. Tijdschrift Koninkl. Nederl. Aardrijksk. Genootsch. Deel XLVII, pag. 194—195. 1931.

were cast on the shores in great numbers by the tidal wave attendant on the eruption. Close to the lighthouse of Anjer some tremendous blocks of coral were thrown on the beach; the largest block lies at about a 100 m. distance from the shore and has a volume of 300 M<sup>3</sup>.

In his standard work on Krakatoa <sup>1)</sup> the situation of this block has been drawn by VERBEEK on a map. In 1927 I visited the same boulder, now thickly overgrown and covered with a luxuriant vegetation. Some smaller "negroheads" are scattered along the coast in the neighbourhood of the lighthouse of Anjer. In 1926 I found big coral boulders, among which there were enormous colonies of *Diploastraea heliopora* on the coast of Java's S.W. Point where, in 1883, the lighthouse was entirely destroyed by the devastating tidal wave.

In his recent memoir on the Volcano of Paloeweh <sup>2)</sup> NEUMANN VAN PADANG says that "the eruption of 4/5 August 1928 was accompanied by 3 sea-waves reaching a height of 5—10 metres on the coast of the island itself and on the opposite part of the island of Flores".

On p. 66 l.c. he reports that on the N. coast of Flores a coral boulder of an irregular round shape and about 10 M. cubic contents was thrown on the beach near Maoroleh.

These two examples are the only ones known to me from historic times.

They point out, however, that coral boulders may be met with on more reefs and coasts of the Archipelago, where they need not have been caused by cyclones, but as is evident from the above, may have been thrown up by a tidal wave caused by the eruption of a neighbouring volcano.

---

<sup>1)</sup> R. D. M. VERBEEK, Krakatau, Atlas 1888.

<sup>2)</sup> M. NEUMANN VAN PADANG, Paloeweh. Vulkanologische en Seismologische Mededeelingen, N<sup>o</sup>. 11, 1930.

**Petrology.** — *On the recognition of volcanic material in sedimentary rocks by means of heavy mineral investigation.* By C. H. EDELMAN  
(Communicated by Prof. H. A. BROUWER.)

(Communicated at the meeting of March 28, 1931.)

In this preliminary paper the question is discussed in how far heavy residues of sedimentary rocks may render the determination of volcanic origin of a rock possible.

For two reasons the question is of some interest. When tuffoid rocks are not or only slightly weathered the determination by means of thin section methods is always possible<sup>1)</sup>; if the rocks are strongly decomposed, however, this method is not always sufficient. In this case the investigation of the heavy components, which generally belong to the most resistant minerals, may be of direct importance for the determination of the origin of the rock. A second reason is based on the fact that in modern sedimentary petrology large numbers of heavy residues are prepared for other purposes and that for the application of heavy mineral research it is useful to try this method also with regard to the above mentioned problem.

Heavy mineral slides of tuffoid rocks have only rarely been described before<sup>2)</sup>.

An investigation in this direction has been made of a collection of tertiary tuffoid rocks from West-Java, East-Borneo and Poeloe-Laoet and of some recent volcanic ashes from different localities.

The problem has also been considered from a theoretical point of view, while it appeared to be possible to foresay some of the mineralogical features of these volcanic sediments on the base of general petrological knowledge.

1. The question arises in how far in volcanic sediments minerals might occur which are not found in normal detritic rocks. This possibility is excluded a priori, because the detritic material that builds up the sedimentary rocks may be derived from volcanic as well as from other rocks. Guide minerals, the very presence of which may point to volcanic

---

<sup>1)</sup> L. V. PIRSSON. The microscopical characters of volcanic tuffs. Amer. Journ. of Sc. 1915 pag. 191.

C. S. ROSS. Altered palaeozoic volcanic materials and criteria for their recognition. Bull. Am. Ass. Petr. Geol. 12, pag. 143 (1928).

<sup>2)</sup> C. S. ROSS, H. I. MISER and L. W. STEPHENSON. Water laid volcanic rocks of early Upper Cretaceous age in S. W. Kansas, S. E. Oklahoma and N. E. Texas. U. S. G. S. Prof. Paper 154 F, 1928.



origin don't exist therefore. However, the femic constituents of the volcanic rocks may be considered to be characteristic to a certain degree. These minerals e.g. biotite, some amphiboles and pyroxenes belong to the minerals that are easily to be decomposed and don't stand a long transport. Their presence in detritic rocks is very limited therefore <sup>1)</sup>, but volcanic sediments sometimes contain large quantities of these minerals.

When heavy residues show large quantities of femic minerals this feature may be considered as an indication of volcanic origin of the rock ; however, it is no conclusive proof.

2. Among the minerals which are widely distributed in detritic rocks, there are several which cannot occur in volcanic rocks. This is specially evident for minerals which only originate in metamorphic rocks. In sediments of these minerals staurolite, kyanite, andalusite, sillimannite and chloritoid are of frequent occurrence. If these minerals participate in considerable quantities in a heavy residue, it may be considered to be impossible that the rock is of volcanic origin.

The only possibility that might introduce metamorphic minerals in volcanic rocks is the inclusion of metamorphic material by the magma, a circumstance of little quantitative importance in this connection.

This feature is sufficient to exclude a possible volcanic origin in many cases. As a proof of volcanic origin it is not always conclusive, owing to the fact that several detritic sedimentary series are known to contain little if any metamorphic material.

3. A similar feature, but of much wider application, shows the mineral tourmaline. This mineral is genetically bound to conditions which are characteristic for abyssal rocks, metamorphic rocks and pneumatolitic products. A few times it has been described from quartz-porphyrines and therefore it is not quite sure that it should not occur in tuffoid rocks. But it is evident that the occurrence of much tourmaline is a strong argument against volcanic origin.

Tourmaline belongs to the minerals which occur in nearly all detritic rocks. The mineral is one of the so called "espèces banales" of CAYEUX and therefore the absence of tourmaline in tuffoid rocks is a striking feature, which can often direct be interpreted as an argument of volcanic origin.

This feature is one of the most useful, derived from heavy mineral research for this purpose.

4. From the above arguments follows that heavy mineral slides of tuffoid rocks are not characterised by a great variety of mineral associations. Besides the femic constituents already mentioned before, only opaque

---

<sup>1)</sup> These minerals are strongly affected by certain diagenetic tendencies and are therefore only rarely met with in older sediments. This holds specially good with regard to the pyroxenes.



minerals, zircon, apatite, sphene, anatase, brookite and rutile may play an important part. A reserve has to be made for the minerals garnet and epidote which have been described in numerous extrusive rocks, but have not been found in tuffoid rocks as yet. For that reason these minerals have not been added to the list of possible heavy tuffoid minerals.

The heavy residues of tuffoid rocks are therefore very little complicated. A consequence is the frequent occurrence of exceptional simple slides, which sometimes practically consist of one component.

5. In addition to the above a last and very characteristic feature may be mentioned: the very little variation of properties of each constituent in a special volcanic sediment.

This feature is a consequence of the fact that during the crystallisation of a certain magma the conditions for all centres of crystallisation are about equal and therefore crystals of about the same form, size and chemical composition are formed.

Therefore the presence in a heavy residue of almost identical crystals of one of the scarce components is to be considered as a characteristic of volcanic origin.

This feature leads to a fundamental difference between volcanic and normal detritic sediments. The latter are to be considered as a mixture of a number of primary rocks of which each perhaps shows the uniformity of properties of constituents but which show mutual differences owing to differences in conditions during crystallisation. In the case of tuffoid rocks it is quite the contrary, a feature of much importance for the determination.

This uniformity of properties is especially shown by the zircons. In slides of detrital sediments as well as in tuffoid rocks zircon is one of the most prominent components. In detrital sediments it often shows an almost infinite variation in habitus and degree of rounding; in volcanic rocks, on the contrary, the monotony of properties is quite remarkable.

The other components may show a similar uniformity as the zircons, but owing to the fact that the frequency of occurrence of the other transparent components is only rarely so great as of zircon, their features are less conspicuous.

This uniformity still increases the tendency of volcanic sediments to show exceptionally simple heavy residues.

If a clastic volcanic rock consists of fragments derived from different eruptions, the uniformity of properties may be only little developed. In that case the volcanic origin exhibits itself only in the pure mineralogical characteristics.

On interpreting these features it is very desirable to compare the slides with those of the surrounding non volcanic sediments. Only in that case definite conclusions on this point may be arrived at. This specially applies to the fifth characteristic: the monotony of properties of the components.

These features are confirmed by the results, obtained by the investigation

of the collection of tertiary tuffoid rocks from the Dutch East-Indian Archipelago, already mentioned before.

The tertiary detritic rocks of Java and Borneo ordinarily yield heavy residues composed of the "espèces banales" in the sense of CAYEUX. An average composition of heavy residues of East-Borneo tertiary sediments is: Iron-ore 65 %, non opaque minerals 35 %; in relative percentages: Tourmaline 18 %, zircon 73 %, rutile 6 %, garnet 2 %, rare components 1 %. Zircon partly occurs in euhedral crystals of varying habit, partly in rounded or angular fragments.

Interbedded tuffoid rocks show heavy residues with quite different characters. Some of them practically consist of iron-ore, making up 95 % or more of the slides, with scarce crystals of zircon, flakes of biotite and some hypersthene. In other cases residues were obtained that consisted of 95 %—100 % zircon and scarce grains of ore. These zircon slides show high developed uniformity of properties of the zircon. Mostly the zircons are euhedral and pinkish coloured; in one rock the zircon occurs in two types: a yellow and a colourless variety. In none of them tourmaline was found, a striking deviation from the frequent occurrence of tourmaline in the surrounding detritic sediments.

From Poeloe-Laoet may be mentioned a tuffoid rock that contains little zircon but a very high amount of apatite, very monotonous in habit, and frequent pyroxenes. The West-Java rocks that have been investigated as a rule show high amounts of iron-ore and zircon; one of the slides contained a large number of pyramidal anatase crystals, very uniform in habit.

Summarizing, the features of heavy residues of sediments of volcanic origin may be formulated as follows:

- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1. Presence, often in great quantities,<br>of femic minerals, amphiboles,<br>pyroxenes a.s.o. . . . . | Indication without proving capacity. |
| 2. Absence of metamorphic minerals  | Only rarely conclusive.              |
| 3. Absence of tourmaline . . . .  | Often conclusive.                    |
| 4. Occurrence of exceptional simple<br>slides . . . . .   | —————                                |
| 5. Uniformity of features . . . .   | Practically conclusive.              |

*Amsterdam, Geologisch Instituut  
der Universiteit.*

